

**Autoensamblaje dirigido de
nanoestructuras de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-y}$
crecidas por vía química sobre
sustratos nanoindentados**

Jone Zabaleta Llorens

Trabajo de Investigación

Ciencia de Materiales

Septiembre de 2008

Los abajo firmantes, Teresa Puig Molina y Narcís Mestres Andreu, Investigadores Científicos del Departamento de Materiales Superconductores y Nanoestructuración a Gran Escala, del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, en calidad de directores de tesis, y Álar Sánchez Moreno, Profesor Titular del Departamento de Física de la Universidad Autónoma de Barcelona, en calidad de tutor de tesis,

Certifican:

Que el presente trabajo que tiene como título

“Autoensamblaje dirigido de nanoestructuras de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-y}$ crecidas por vía química sobre sustratos nanoindentados”

ha sido realizado por Jone Zabaleta Llorens en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona y constituye su Trabajo de Investigación dentro del Programa de Doctorado de Ciencia de Materiales.

Bellaterra, 30 de Septiembre de 2008



Teresa Puig Molina



Narcís Mestres Andreu



Álar Sánchez Moreno

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las instituciones y personas que han hecho posible la realización de este trabajo.

En primer lugar a mis directores de tesis, la Dra Teresa Puig y el Dr. Narcís Mestres por la confianza depositada en mí en todo momento y por el seguimiento día a día del trabajo realizado. Al Prof. Xavier Obradors por el interés demostrado en los progresos de este trabajo y por sus aportaciones siempre acertadas.

Al grupo de Materiales Superconductores y Nanoestructuración a gran escala por acogerme y ofrecerme los laboratorios y la experiencia previa del grupo.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por la beca FPU concedida y al CSIC por los primeros meses de estancia en el ICMAB. A los proyectos NANOARTIS, MAT2005-02047, NANOFUNCIONA, NAN2004-09133-CO3-01 y NANOSELECT CSD2007-00041. Al Pla de Recerca de Catalunya SGR-0029 y al XeRMAE, al CANNAMUS y a la Unión Europea por los proyectos HIPERCHEM, NMP4-CT2005-516858 y NESPA.

Al laboratorio de Nanotecnología de Matgas. Concretamente a J. Oriol Ossó por los experimentos y las explicaciones a las preguntas sobre la técnica de nanoindentación, especialmente en los momentos iniciales.

A M. Gibert por su disponibilidad total a la hora de transmitirme los conocimientos del sistema estudiado, por tantas horas en el uso de Cervantes, por la ayuda en la preparación de muestras y por mucho más.

A C. Moreno por su dedicación en el uso del AFM, su disposición a compartir dudas y por su inestimable ayuda en el campo de la informática.

A N. Romà por su alegría y disposición a enseñarme el funcionamiento del laboratorio en todo momento, por su sentido común.

A J.Gutiérrez por su ayuda en el manejo de Word, crítica los últimos momentos.

Al servicio de AFM del ICMAB, al Dr. A. Pérez por introducirme y enseñarme el manejo del AFM, a M. Simón por su disposición y buen humor.

Al grupo de Laboratorio de Nanolitografía del CNM y a X. Borrisé por los servicios prestados. Muchas gracias a L. Solé y a J.Llobet por la ayuda y el tiempo dedicado.

A S. Ricart por su generosa ayuda ante mis dudas químicas.

A C.Munuera, M.Paradinas y C.Ocal por sus consejos expertos y su buen hacer.

A mis compañeros, César y Patricia, por su solidaridad y por todo el tiempo compartido. A Neus, Marta, Anna, Roxana y Roberto por tantas comidas y charlas. Por el apoyo prestado. A Joffre por su buen humor y por su paciencia. A Patricia Álvarez por su eficiencia organizativa y por su sonrisa. A todos y cada uno de los integrantes pasados y actuales del grupo, por los ratos en el laboratorio, las risas en los congresos y por mucho más.

Y, especialmente, a toda mi familia, aunque lejos, siempre presente. A Lourdes por su interés desinteresado.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

MOTIVACIÓN.....	3
 CAPÍTULO 1	
1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 CRECIMIENTO HETEROEPITAXIAL DE NANOESTRUCTURAS AUTOENSAMBLADAS 3D	5
1.2 AUTOENSAMBLAJE ASISTIDO DE NANOESTRUCTURAS: CONTEXTO PRESENTE.....	11
1.3 CRECIMIENTO POR DEPÓSITO DE SOLUCIÓN QUÍMICA (CSD).....	18
 CAPÍTULO 2	
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	21
2.1 NANOINDENTACIÓN	21
2.1.1 <i>Equipo Nanoindentador</i>	22
2.1.2 <i>El proceso de nanoindentación</i>	24
2.2 MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM)	29
2.2.1 <i>Fundamentos del AFM: descripción y funcionamiento</i>	29
2.2.2 <i>Aplicación del AFM al trabajo experimental</i>	34
 CAPÍTULO 3	
3. MODIFICACIÓN MECÁNICA DE LOS SUSTRATOS:	
nanoindentación sobre SrTiO₃ y LaAlO₃	41
3.1 EL SrTiO ₃ y el LaAlO ₃	41
3.1.1 <i>Factores para la elección del sustrato</i>	41
3.1.2 <i>Los sustratos de tipo perovskita</i>	42
3.2 NANOINDENTACIÓN SOBRE STO(001) Y LAO(001).....	48
3.2.1 <i>Nanoindentación sobre STO(001)</i>	49
3.2.2 <i>Nanoindentación sobre LAO(001)</i>	54
 CAPÍTULO 4	
4. CRECIMIENTO DE NANOISLAS DE CGO SOBRE SUSTRATOS DE SrTiO₃(001) Y LaAlO₃(001) NANOINDENTADOS	59
4.1 NANOISLAS AUTOENSAMBLADAS DE Ce _{1-x} Gd _x O _{2-y} (CGO)	59
4.1.1 <i>El CGO sobre SrTiO₃(STO) y LaAlO₃(LAO)</i>	60

4.1.2	<i>Síntesis, depósito y tratamiento térmico: la vía química.....</i>	61
4.1.3	<i>Nanoislas de CGO sobre LAO(001).....</i>	62
4.2	CRECIMIENTO DE NANOPAREDES (011)-CGO SOBRE SUSTRATOS DE LAO NANOINDENTADOS ...	66
4.2.1	<i>Influencia de las líneas de indentación en la orientación de las nanoparedes (011)-CGO67</i>	
4.2.2	<i>Influencia de la línea de indentación en la localización de las nanoparedes (011)-CGO: el papel de la curvatura.....</i>	70
4.2.3	<i>Influencia de las huellas de nanoindentación sobre la localización de nanoparedes (011)...</i>	77
4.2.4	<i>Influencia de la carga de indentación sobre las nanoparedes (011)-CGO</i>	79
4.2.5	<i>Influencia de la zona indentada en la evolución del sistema.....</i>	85
4.3	CRECIMIENTO DE NANOPUNTOS (001)-CGO SOBRE SUSTRATOS DE LAO NANOINDENTADOS	87
4.4	NANOISLAS DE CGO SOBRE STO NANOINDENTADO	92
CONCLUSIONES GENERALES.....		99
BIBLIOGRAFÍA.....		103
APÉNDICE A: Abreviaturas y Acrónimos		107
APÉNDICE B: deducción de las propiedades mecánicas de un sistema a partir de medidas de nanoindentación.....		109

Motivación

La irrupción de la Nanociencia y de la Nanotecnología en el panorama científico de esta última década promete revolucionar sectores tan diversos como la industria, la medicina, la electrónica y las comunicaciones o la producción y almacenamiento de energía, entre otros. Hablar de Nanotecnología implica hacerlo de la fabricación, manipulación y comprensión de sistemas en el rango nanométrico ($10^{-9} \text{ m} < d < 10^{-7} \text{ m}$) a medio camino entre los átomos y el régimen mesoscópico. Dimensiones tan pequeñas pueden dar respuesta a la necesaria miniaturización en ámbitos como el almacenaje de información (nanoelectrónica, nanodispositivos...etc) o en innovadoras aplicaciones médicas, biológicas y ambientales (nanomateriales biológicos, nanosensores...etc.). En muchos casos, reducir las dimensiones da lugar, además, a la aparición de novedosas propiedades físicas y químicas de los materiales. Estas son fruto de las nuevas relaciones que se imponen entre los átomos que configuran los sistemas nanométricos, donde, por ejemplo, se produce un importante aumento de la relación superficie/volumen ó tienen lugar fenómenos cuánticos.

El diseño y la fabricación de nuevos materiales con tamaños inferiores a los 100 nm requieren de estrategias efectivas que además deben contemplar su aplicabilidad a gran escala, necesaria para el impacto social y económico real esperado de la revolución nanotecnológica. Esto implica el desarrollo de medios de producción de bajo coste que puedan fácilmente transferirse a la industria sin que ello suponga la merma en la calidad de las propiedades del producto. Existen en la actualidad dos aproximaciones para la fabricación en nanotecnología: la llamada *top-down* (de arriba hacia abajo) y la *bottom-up* (de abajo hacia arriba). La primera incluye métodos avanzados de litografía como la litografía por haz de electrones o por rayos X, el haz de iones focalizado...etc. [1-4]. Esta aproximación se basa en miniaturizar partiendo de algo de dimensiones mayores y consigue muy buena resolución y control en el proceso de nanoestructuración. Las microscopías de sonda atómica (AFM, STM, LFM, NSOM...), por su parte, permiten con su precisión la manipulación y posicionamiento de átomos individuales [4, 5]. No obstante, el carácter de producción en serie de algunas o los requerimientos de vacío de otras de estas técnicas suponen desventajas desde el punto de vista de la escalabilidad.

Frente a esta estrategia se encuentra la denominada aproximación *bottom-up*. En ella, los átomos y moléculas depositados sobre un sustrato se ensamblan espontáneamente dando lugar a estructuras nanométricas que evolucionan como resultado de multitud de procesos atomísticos. Estos procesos son inherentes al sistema bajo sus condiciones específicas de crecimiento [6]. La asociación espontánea de constituyentes individuales para formar estructuras con distribuciones estrechas de tamaños es lo que entendemos por autoensamblaje. Si, además, la tendencia es la de formar matrices ordenadas podemos hablar de auto-organización [7] y son estos dos procesos los que suponen la verdadera revolución en términos de fabricación a bajo coste y gran escalabilidad de nanoestructuras con alto grado de uniformidad. Sin embargo, el difícil control de los parámetros que rigen la evolución de los sistemas autoensamblados hace que sea interesante combinar las técnicas *top-down* y *bottom-up*. Esto da lugar al autoensamblaje de nanoestructuras sobre sustratos modificados por técnicas de arriba hacia abajo. Los procesos espontáneos de ordenación se verán, de este modo, influidos por nuevos términos que afectarán a la energía del sistema y podremos aspirar a guiar el autoensamblaje de las nanoestructuras de forma predeterminada y controlada. Este diseño a medida de los procesos de autoensamblaje es el que denominamos autoensamblaje dirigido y es la aproximación que hemos escogido y que se presenta en esta memoria.

El crecimiento de nanoestructuras autoensambladas en sistemas heteroepitaxiales de semiconductores ha sido ampliamente estudiado para la generación de dispositivos optoelectrónicos como los basados en nanopuntos cuánticos [8-10]. El de heteroepitaxias de óxidos, en cambio, es un campo de investigación emergente que está descubriendo su gran potencial para generar materiales funcionales nanoestructurados con aplicaciones en dispositivos magnéticos, ferroeléctricos, ópticos o superconductores, entre otros [11-14]. Además, si bien la mayoría de aproximaciones al crecimiento de nanoestructuras inorgánicas se basa en métodos físicos como el MBE o el PLD, el empleo de la ruta química de depósito de soluciones (CSD) constituye un reto y un paso más hacia la escalabilidad y el bajo coste [15-18].

En la presente memoria se expone el trabajo realizado en el marco de partículas nanométricas de óxido de cerio (IV) dopado con gadolinio ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-y}$) crecidas por métodos químicos sobre sustratos de tipo perovskita previamente modificados por nanoindentación. El estudio de la influencia de las deformaciones mecánicas del sustrato en la ordenación espontánea de las nanoestructuras nos permitirá poder prever y diseñar sistemas de autoensamblaje asistido y asomarnos al ansiado control en la fabricación de sistemas en el rango nanométrico.

En el Capítulo 1 se introduce el contexto general de crecimiento de nanopartículas autoensambladas en sistemas heteroepitaxiales y se explican algunos de los esfuerzos presentes en la literatura dirigidos al autoensamblaje asistido de estas nanoestructuras. También se recalca la vía de depósito de solución química (CSD) que nosotros hemos utilizado para generar estas nanoestructuras. La técnica de nanoindentación empleada para producir patrones en el sustrato y la microscopía de fuerzas atómicas (AFM) empleada para la caracterización se explican en el Capítulo 2. Seguidamente se presenta el proceso de nanoindentar los sustratos $\text{SrTiO}_3(001)$ y $\text{LaAlO}_3(001)$ (Capítulo 3) y en el Capítulo 4 se expone con detalle el estudio del crecimiento de las nanoislas de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-y}$ sobre los sustratos nanoindentados.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Crecimiento heteroepitaxial de nanoestructuras autoensambladas 3D

El crecimiento de nanoestructuras de óxido sobre otro cristal óxido diferente en que se basa este trabajo nos sitúa en el marco del crecimiento epitaxial. Este consiste en el crecimiento de una capa cristalina sobre un sustrato también cristalino de modo que se establece una relación definida entre la disposición de los átomos de ambos. Más precisamente, la intercara entre una capa (A) y un sustrato (B) es epitaxial si los átomos del sustrato ocupan en la intercara posiciones atómicas de la red de la capa y viceversa. En el caso de que A y B sean el mismo material se habla de homoepitaxia y en el caso contrario, el que aquí se tratará, de heteroepitaxia. En este contexto y desde el punto de vista termodinámico que contempla las energías del sistema en equilibrio emergen dos magnitudes cuyo papel regirá el crecimiento heteroepitaxial: la energía libre de superficie y la energía de deformación elástica.

La energía libre de superficie representa el incremento neto de energía del sistema debido al trabajo que debe realizarse para romper los enlaces atómicos de los átomos y crear una superficie. Los átomos con enlaces no saturados tenderán después a reducir esta energía reajustando sus posiciones o bien formando nuevos enlaces entre sí (las llamadas reconstrucciones superficiales) [19]. Una clasificación sencilla de los modos de crecimiento de capas sobre sustratos se realiza en base a los valores relativos de la energía libre superficial de capa, sustrato e intercara por analogía con el modelo del líquido en equilibrio sobre un sólido de la nucleación heterogénea [20]. De esta manera, si la energía de superficie de la capa y de la intercara capa-sustrato es mayor que la del sustrato, el crecimiento será tridimensional (crecimiento 3D ó **Volmer-Weber**) [21]. En el caso contrario, la película tiende a crecer capa a capa, mojando todo el sustrato en un crecimiento bidimensional (crecimiento 2D ó **Frank van der Merwe**) [22]. El crecimiento 2D, por

efecto de otros factores, puede derivar en la generación posterior de islas dando lugar a un crecimiento 2D + 3D llamado de **Stranski-Krastanov** [23]. Este es el caso de muchos sistemas metal-metal y semiconductor-semiconductor en que el desacoplo entre redes ε tiene un papel esencial.

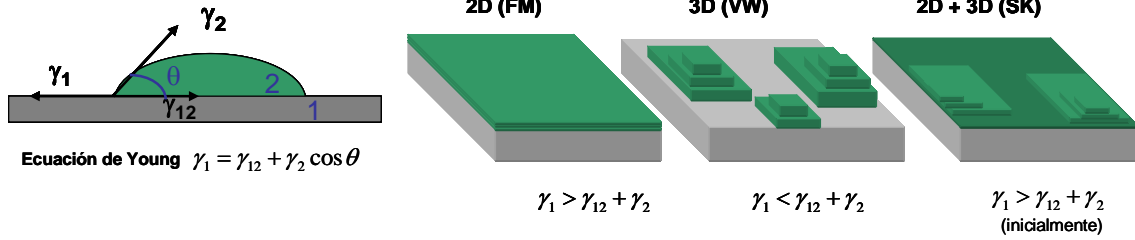


Fig. 1-1: Modelo del núcleo líquido sobre sustrato sólido. El equilibrio entre las componentes de la energía superficial γ viene expresada por la ecuación de Young. Los valores relativos de γ se traducen en el modo de crecimiento 2D, 3D o en una combinación de ambos.

El parámetro ε de desacoplo entre redes se define como $\varepsilon = \frac{a_s - a_c}{a_c}$, donde a_s es el parámetro de red del sustrato y a_c el de la capa. ε está directamente relacionado con la energía de deformación elástica, que, por unidad de volumen y simplificada para régimen elástico y tensión uniaxial, se expresa como $E_{def.elást.} = \frac{1}{2} E \varepsilon^2$, donde E es el módulo elástico ó módulo de Young [24].

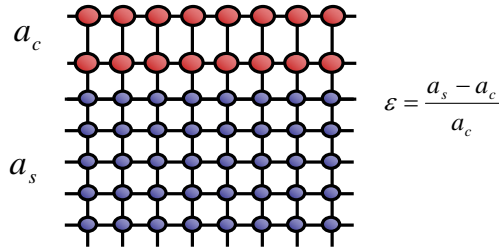


Fig. 1-2: En el crecimiento heteroepitaxial la capa crece adaptando inicialmente su parámetro de red al parámetro de red del sustrato masivo. Esta deformación de la red lleva asociada una energía, la energía de deformación elástica.

En un crecimiento típico 2D + 3D como el que tiene lugar en el sistema heteroepitaxial semiconductor $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ las primeras monocapas crecen adaptando su parámetro de red al del sustrato masivo (crecimiento pseudomórfico). Esto implica el aumento de la energía de deformación elástica del sistema a medida que el grosor de la capa tensionada también aumenta, energía que puede reducirse mediante la formación de islas 3D. La generación de estas islas implica la creación de superficies y, por tanto, un coste adicional de energía [25] que, sin embargo, es compensado por la reducción de la energía de deformación elástica que tiene lugar al formarse las islas [26]. Otros mecanismos de relajación de la deformación elástica incluyen la reconstrucción de la superficie de la capa o la reorganización de sus escalones, la formación de superficies periódicas facetadas, la generación de dislocaciones...etc [7].

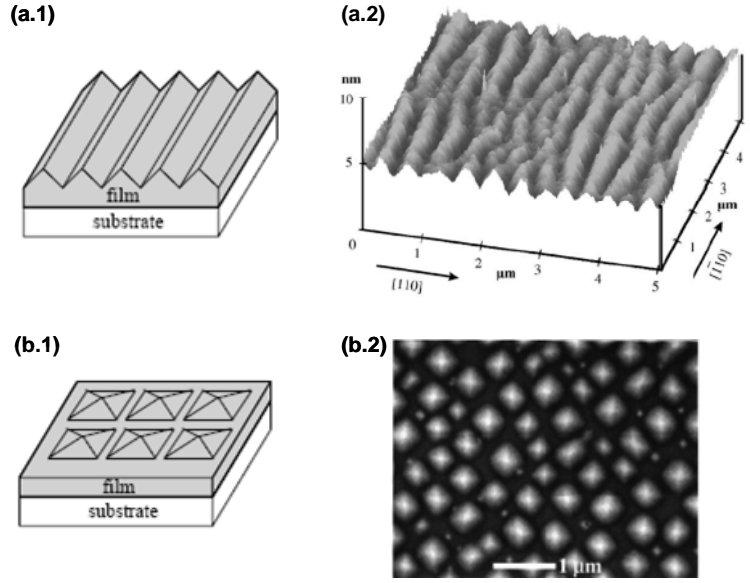


Fig. 1-3: Dos ejemplos de mecanismos de relajación en crecimiento heteroepitaxial. (a.1) y (a.2) Generación de patrones periódicos en los 2,5 nm de capa tensionada de $\text{Si}_{0,45}\text{Ge}_{0,55}$ crecida sobre $\text{Si}(001)$. (b.1) y (b.2) Matriz de islas 3D piramidales en 10,4 nm de $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ sobre $\text{Si}(001)$ [7, 27].

Las estructuras derivadas de los mecanismos de relajación en el crecimiento de capas sobre sustratos eran consideradas hasta hace dos décadas efectos de rugosidad no deseados. Por el contrario, en la actualidad, son el punto de partida para la obtención de nanoestructuras con distribuciones muy estrechas de tamaños (sistemas autoensamblados) e incluso con tendencia a formar matrices ordenadas (procesos de auto-organización) [7]. Los esfuerzos en el control de la nanoestructuración en sistemas heteroepitaxiales son abundantes en el campo de semiconductores, donde las aplicaciones en electrónica y optoelectrónica han impulsado el estudio y modelización de los mecanismos que rigen los procesos de autoensamblaje [7, 27-32]. Se pretende así generar sistemas nanoestructurados con islas 3D de distribuciones estrechas de tamaños. La fuerza conductora del ordenamiento periódico de nanoestructuras sobre superficies cristalinas es la interacción elástica de largo alcance que se transmite a través del sustrato. Las tensiones superficiales y el desacoplo entre redes de isla y sustrato dan lugar a un campo de deformación elástica que interacciona vía el sustrato con el generado por otra isla distinta [28].

Con el objeto de comprender los mecanismos que rigen los sistemas de islas 3D autoensambladas se determinan primero cuáles son los parámetros que influyen en el crecimiento y evolución de una única isla. Se propone de este modo que la energía total de una isla viene determinada por la suma de una serie de energías: la energía debido a su superficie y a la intercara isla-sustrato, la energía de deformación elástica donde se incorpora el término de desacoplo entre redes ϵ , la energía de los bordes donde los átomos de la isla tienen una menor coordinación e interaccionan con el sustrato y la energía de interacción entre islas.

$$E_{\text{isla}} = E_{\text{superficie}} + E_{\text{def.elástica}} + E_{\text{bordes}} + E_{\text{interacción}} \quad \text{Ec. 1-1}$$

La $E_{\text{superficie}}$ se refiere a la energía extra debida a la creación de la superficie de la isla y de la intercara entre isla-sustrato e incorpora la energía superficial por unidad de área (γ) de las caras específicas de la isla, de la intercara y del sustrato además de contemplar la morfología específi-

ca de la isla. Artículos teóricos recogen expresiones analíticas para casos concretos [14, 26, 32]. La $E_{\text{def. elástica}}$ para el caso de una isla, su origen el desacoplo entre redes, se define rigurosamente en términos del valor en cada punto del sistema heteroepitaxial del tensor de deformación, $\varepsilon_{ij}(\vec{r})$ [28] como:

$$E_{\text{def. elástica}} = \frac{1}{2} \int \lambda_{ijkl} [\varepsilon_{ij}(\vec{r}) - \varepsilon_{ij}^{(0)}(\vec{r})] [\varepsilon_{kl}(\vec{r}) - \varepsilon_{kl}^{(0)}(\vec{r})] dV \quad \text{Ec. 1-2}$$

Donde λ_{ijkl} es el módulo elástico en cada punto concreto del sistema y $\varepsilon_{ij}^{(0)}(\vec{r})$ el valor de deformación libre de tensión del tensor deformación en el material dado. De manera más intuitiva, el desacoplo entre redes ε que constriñe el parámetro de red de la isla al del sustrato masivo, resulta en un monopolo de fuerza elástica F a lo largo del perímetro de la isla y proporcional a ε . En términos de esta F algunos autores han derivado expresiones explícitas para el valor de la $E_{\text{def. elástica}}$ para sistemas concretos de islas [14, 32-35]. En el ejemplo ilustrativo de la Fig. 1-4 se indican los monopolos de fuerza actuando sobre una isla de dimensiones ab en el plano y ángulo θ respecto del sustrato. La expresión de la energía de deformación elástica viene dada por Nie y colaboradores (Ec. 1-3) [14] conforme a la expresión derivada por Tersoff y Tromp [32].

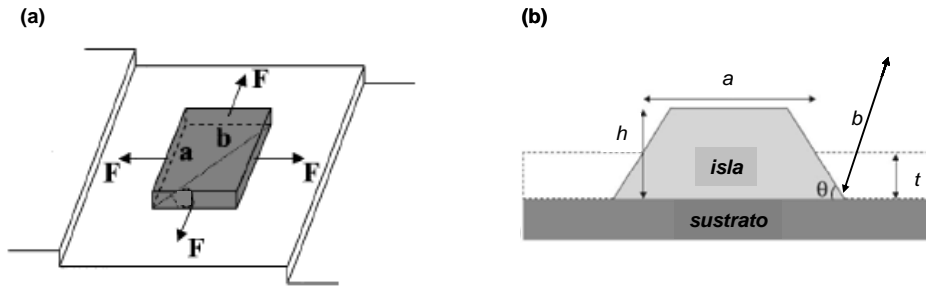


Fig. 1-4: (a) Esquema de los monopolos de fuerza elástica F inducidos por el desacoplo entre redes de isla y sustrato actuando sobre la periferia de una isla [34] que (b) forma un ángulo θ con el sustrato [14].

$$E_{\text{def. elástica}} = \frac{F^2 (1-\nu) h^2}{\pi \mu} \left[b \ln \left(\frac{a}{\phi h} \right) + a \ln \left(\frac{b}{\phi h} \right) \right] \quad \text{Ec. 1-3}$$

donde $\phi = e^{-3/2} \cot \theta$, y ν y μ son los módulos de Poisson y de cizalla, respectivamente.

Por su parte, la energía de los bordes de la isla es siempre positiva (cuesta energía generarlos) y de corto alcance y en ocasiones no se contempla por razones de simplicidad [32] aunque puede incluirse en el término de $E_{\text{def. elástica}}$ en sistemas heteroepitaxiales con islas facetadas [35-37]. Finalmente, $E_{\text{interacción}}$ es la energía elástica de interacción mediada por el sustrato. Este término suele ignorarse en sistemas diluidos de islas (donde el tamaño de la isla es muy inferior a la distancia entre islas vecinas) pero resulta esencial en sistemas de alta densidad. En ella se tiene en cuenta la distancia entre islas y su volumen, el desacoplo entre redes, así como la naturaleza elástica isotrópica o anisotrópica del medio, dando todo ello lugar a las interacciones repulsivas o atractivas dipolo-dipolo [28].

Inicialmente se creía que las islas 3D derivadas del modo Stranski-Krastanov de crecimiento estaban necesariamente relajadas por medio de dislocaciones. Sin embargo, resultados en siste-

mas heteroepitaxiales de InAs/GaAs(001) [38] o Ge/Si(001) [39] mostraron la posibilidad de una relajación elástica de volumen que permite islas coherentes con el sustrato (sin dislocaciones). Esta relajación de volumen está sujeta a la morfología concreta de la isla puesto que los átomos que en ella están más lejos del sustrato están sujetos a una menor deformación y tienden más fácilmente a recobrar el parámetro de red original.

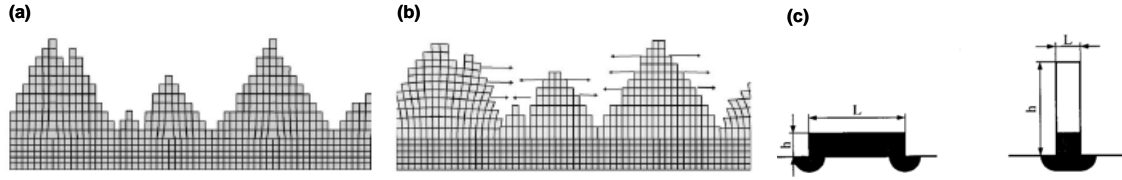


Fig. 1-5: (a) Islas 3D relajadas mediante dislocaciones en la intercara capa- sustrato. (b) Islas 3D coherentes. Las flechas indican la dirección de la relajación de la deformación elástica. (c) La relajación elástica de volumen de las islas coherentes depende de su morfología: las islas están poco relajadas en el caso de $h/L \ll 1$ y prácticamente del todo relajadas para $h/L \gg 1$ [7, 28].

Precisamente, la relajación del sistema por medio de formación de islas 3D compite con la obtenida por la introducción de dislocaciones en la intercara capa- sustrato (las llamadas *misfit dislocations*). Se ha demostrado [26] que la barrera energética para la formación de islas tridimensionales tiene una dependencia con ϵ de ϵ^{-4} mientras que para la formación de dislocaciones esta es de ϵ^{-1} . En sistemas con altos valores de desacoplo, por tanto, será dominante la relajación por medio de la generación de islas y viceversa.

La obtención de un sistema de nanoislas 3D de alta densidad y con una distribución de tamaños estrecha que se requiere para aplicaciones se contrapone a la tendencia a coalescer esperada de los procesos de maduración como el de Ostwald [40]. Como la energía asociada a los átomos ubicados en la superficie de las partículas es mayor que la de los átomos situados en su interior, los núcleos más grandes son más estables que los más pequeños, debido a que éstos últimos tienen una mayor relación área superficial/volumen. Es decir, los núcleos más grandes crecen a expensas de los más pequeños, que tienden a desaparecer, lo que también puede considerarse en términos de que la masa se transfiere desde regiones de mayor potencial químico (menor radio) a otras de menor potencial químico (mayor radio). Otros fenómenos de coalescencia incluyen la *sinterización*, que implica la transferencia de masa entre islas en contacto para reducir la energía superficial total, o la migración de clústeres basada en la colisión entre cristallitos con coeficiente de difusión efectivo $D(r)$ dependiente de factores como la temperatura o el tamaño del mismo [41]. En este último caso, en sustratos calentados a suficiente temperatura, se han observado por microscopía electrónica migraciones de cristales de diámetros de ~ 50 - 100 Å a otras entidades vecinas si bien por lo general resulta difícil discernir experimentalmente entre los distintos mecanismos de coalescencia [24].

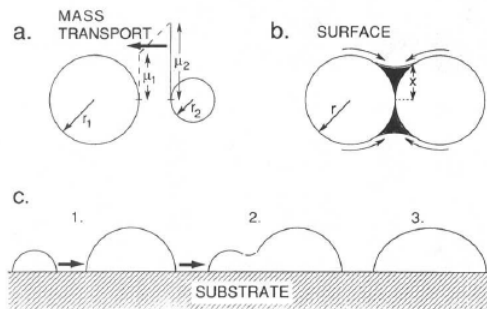


Fig. 1-6: Procesos de coalescencia entre islas debido a (a) Maduración de Ostwald, (b) sinterización y (c) migración de clústeres [24].

La ausencia o no de maduración de Ostwald es sujeto de no poca controversia y pone de manifiesto las dificultades a la hora de determinar los mecanismos exactos que rigen el comportamiento de los sistemas autoensamblados. Si la termodinámica establece el estado de equilibrio de un sistema la cinética dictará cuan rápido o lento se aproxima ese sistema al estado predicho termodinámicamente. Las teorías cinéticas señalan que la tendencia termodinámica de un sistema de islas tridimensionales es la de sucumbir a los procesos de maduración descritos si bien, en casos como los de islas de grandes dimensiones, la evolución cinética se ralentiza (la llamada auto-limitación cinética del crecimiento) y son posibles distribuciones estrechas de tamaños [42-44]. Por otro lado, resultados experimentales como el del crecimiento epitaxial de InAs/GaAs(001) indican que, tras la interrupción del depósito de InAs y manteniendo el resto de parámetros constantes, la densidad y tamaño de las islas apenas varía apuntando así a un estado de equilibrio formado por islas 3D coherentemente tensionadas [45]. Análisis teóricos que contemplan las energías señaladas en la Ec. 1-1 predicen, de hecho, que una matriz de estas islas 3D es termodinámicamente estable en un rango concreto de los parámetros que rigen su evolución, y que no hay, por tanto, proceso de maduración de Ostwald [36].

Otros cálculos teóricos basados en las expresiones generales de las energías de la Ec. 1-1 dan lugar al diagrama de fases de equilibrio de la Fig. 1-7 [46]. En este diagrama se reproducen las morfologías observadas experimentalmente en un sistema heteroepitaxial en función de la cantidad de material depositado (H) y del desacoplo entre parámetros de red de isla y sustrato (ϵ). Por un lado, tienen lugar situaciones de equilibrio que pueden equipararse a los modos de crecimiento 2D (Frank van der Merwe), 3D (Volmer-Weber) y 2D+ 3D (Stranski-Krastanov) donde las islas formadas son estables y coherentes. Por otro, se contempla también la existencia de sistemas que combinan los anteriores con la presencia de islas sujetas a procesos de maduración de Ostwald y que no están en equilibrio termodinámico (islas sombreadas en las fases denotadas en la figura como R_1, R_2 y R_3). Atendiendo al diagrama de fases se deduce un valor de desacoplo ϵ_1 para el cual si $\epsilon > \epsilon_1$ existe siempre la posibilidad de obtener un sistema de islas estables. Sin embargo, para una cantidad de material suficiente se producirá el fenómeno de maduración.

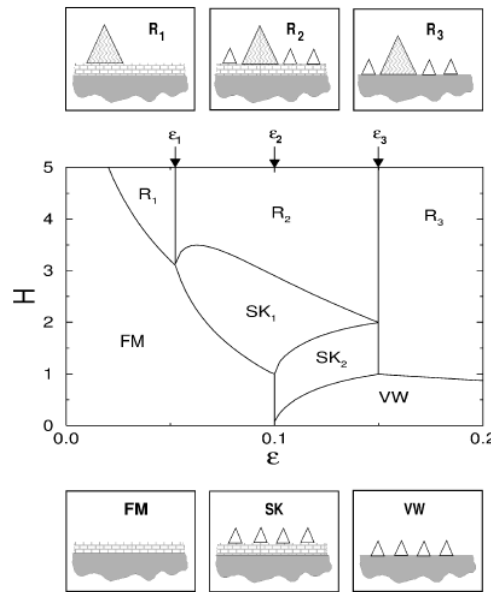


Fig. 1-7: Diagrama de fases de un sistema heteroepitaxial en función de la cantidad de material H (en unidades de monocapa) y del desacoplo entre redes ϵ . Las ilustraciones corresponden con la morfología de cada una de las fases señaladas. Las islas pequeñas blancas denotan islas 3D coherentes y las sombreadas, más grandes, aquellas que tienden a la coalescencia vía la maduración de Ostwald [46].

Se ha visto que la naturaleza termodinámica o cinética de matrices de islas 3D es objeto de debate. Para poder determinar si es una o es la otra la responsable del ordenamiento en forma de islas se han de contemplar necesariamente sistemas cerrados en los que se ha interrumpido el depósito de material permitiendo su evolución bajo idénticas condiciones de atmósfera, presión y temperatura [28]. Estudios de la evolución de islas autoensambladas de Ge sobre Si(001) crecidas por CVD y recocidas posteriormente a igual temperatura (sin dejar enfriar el sistema) han mostrado que la distribución de tamaños se ensancha, indicando que tiene lugar la maduración de Ostwald y, por tanto, que el autoensamblaje en este caso está controlado por la cinética [47]. Por su parte, los efectos de la cinética se pueden también valorar en el sistema de estudio mediante la interrupción, en instantes determinados, del proceso de crecimiento (bajando súbitamente la temperatura, por ejemplo).

El crecimiento cristalino es intrínsecamente un fenómeno cinético de no-equilibrio y cuanto más lejos del equilibrio tenga lugar este crecimiento más determinada estará la morfología por la cinética del crecimiento [48]. Por ello, alternativamente a los modelos macroscópicos y energéticos comentados, la comprensión de la nucleación y crecimiento de sistemas de islas 3D heteroepitaxiales se realiza también desde el punto de vista atómico en el que se hace hincapié en el comportamiento cinético de átomos y clusters que están sujetos a procesos microscópicos como la adsorción al sustrato, la difusión a lo largo de él, la adsorción de los adátomos a islas y desorción de las mismas...etc. [49]. En este ámbito es considerable la importancia que adquieren en la cinética del crecimiento las morfologías presentes en los sustratos sobre los que se depositan los átomos: la difusión de un átomo a lo largo de una terraza tendrá una barrera energética menor que a lo largo de un escalón o borde, por ejemplo. De este modo, ajustar la importancia relativa de los distintos procesos de difusión mediante la introducción, por ejemplo, de defectos artificiales en el sustrato puede constituir un modo elegante de controlar y dirigir la nucleación y el crecimiento [50, 51].

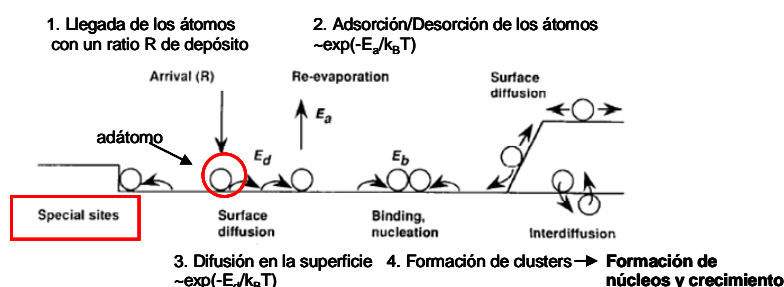


Fig. 1-8: Esquema de los procesos atómicos que tienen lugar en la nucleación y crecimiento en superficies [49].

1.2 Autoensamblaje asistido de nanoestructuras: contexto presente

La investigación en la creación de sistemas autoensamblados de nanoestructuras con estrechas distribuciones de tamaño necesarias para aplicaciones ha dado lugar a la generación de sistemas de islas nanométricas de morfología y tamaño controlado y de alta densidad. Ejemplos de estos son abundantes en el área de heteroepitaxias semiconductoras de materiales IV-IV como Ge/Si [47, 52, 53] y sistemas de materiales III-V [45, 54-56]. Aunque son menos, los ejemplos reportados en otro tipo de materiales como los óxidos [11-13, 17] van en aumento debido a su potencial aplicación en multitud de dispositivos ferroeléctricos, magnéticos, superconductores...etc. Sin embargo, la implementación efectiva de nanoestructuras en aplicaciones requiere

también de su ordenamiento lateral y del posicionamiento controlado en áreas grandes. La combinación de técnicas *top-down* y de procesos de autoensamblaje *bottom-up* en lo que llamamos autoensamblaje asistido se está consolidando recientemente como una estrategia muy adecuada para alcanzar este propósito.

Muchos de los esfuerzos para dirigir el crecimiento de las nanopartículas se enmarcan en el contexto tradicional de heteroepitaxias semiconductoras. En ellos se hace uso del extenso conocimiento existente acerca del crecimiento de estos sistemas para tratar después de imponer, por medios externos, un orden predefinido. Xie y colaboradores [57] dieron la primera evidencia experimental del ordenamiento vertical de nanopuntos de InAs ($\sim 3,5$ Å de altura y ~ 170 Å de dimensión lateral) separados en la dirección z por capas de GaAs de entre 10 y 96 ML de grosor, todo ello crecido por MBE. Asociaron los resultados observados a los campos de deformación inducidos por las nanoislas, cuya extensión a lo largo de las capas superiores del GaAs estaría afectando la difusión mecanicoquímica de los átomos de In depositados (Fig. 1-9). En esta misma línea se ha comprobado [31, 58] que el crecimiento de multicapas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ no sólo da lugar a un ordenamiento vertical de nanoislas sino que se produce el aumento de sus dimensiones, una mayor uniformidad de tamaños y una tendencia a la auto-organización a lo largo de las direcciones cristalográficas $\langle 100 \rangle$ (ver la Fig. 1-10).

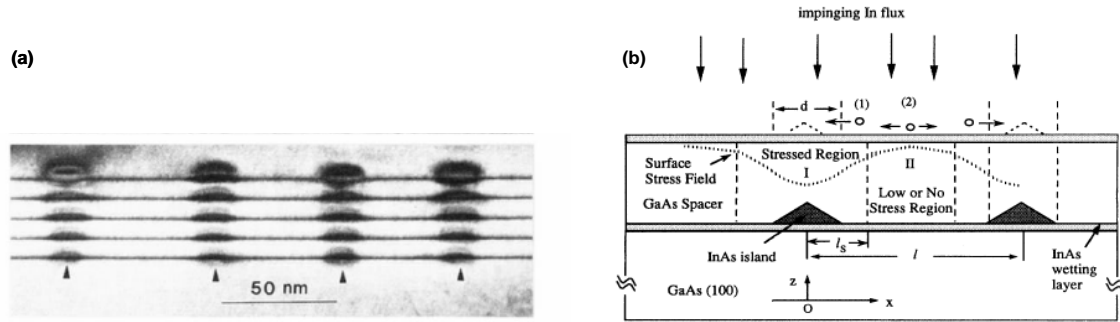


Fig. 1-9: (a) Imagen de sección transversal de TEM del ordenamiento vertical de nanoislas de InAs separadas en la dirección perpendicular al sustrato por capas de GaAs de 36 ML de grosor. (b) Esquema ilustrativo de la tensión inducida en la capa de GaAs por las islas mientras tiene lugar el depósito de átomos de In [57].

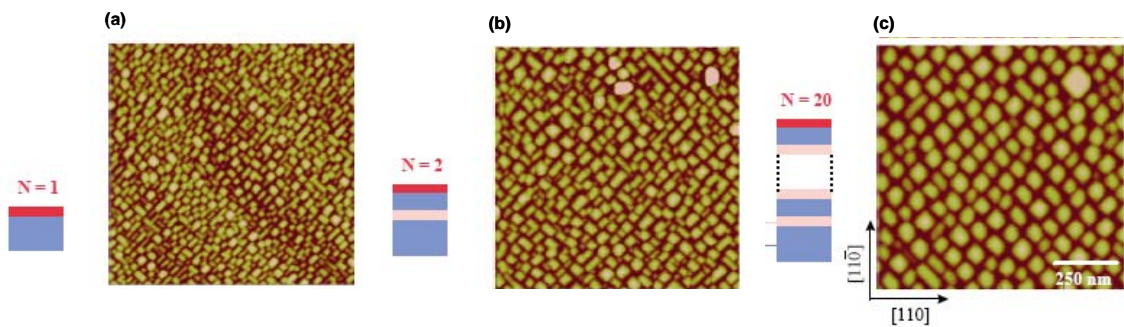


Fig. 1-10: Imágenes de topografía de AFM de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. (a) 1 capa de 2,5 nm de $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ crecida sobre el sustrato $\text{Si}(001)$, (b) una multicapa 2,5 nm $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}/10$ nm Si / 2,5 nm $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ sobre $\text{Si}(001)$ y (c) una multicapa de $20 \times (2,5$ nm $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}/10$ nm Si / 2,5 nm $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75})$ sobre $\text{Si}(001)$. La escala en la dirección perpendicular al sustrato (que denominaremos z) es de (a) 5 nm, (b) 10 nm y (c) 20 nm [7]. Las nanoislas se hacen más grandes y uniformes a medida que aumenta el número de multicapas.

La combinación del autoensamblaje de islas con técnicas de litografía como la litografía por haz de electrones se ha erigido como otra vía para inducir el ordenamiento no sólo vertical sino también lateral de las nanoestructuras. En estudios llevados a cabo por Schmidt y colaboradores

se emplea la litografía por haz de electrones para crear, sobre sustratos de Si(001), zanjias periódicas separadas en torno a 250 nm y de alrededor de 10 nm de profundidad por 100 nm de dimensión lateral. El posterior crecimiento por MBE de superredes de Si/Si_{0.75}Ge_{0.25} propaga la modulación de la deformación que las zanjias inducen en las capas depositadas encima. De esta forma, la nucleación final de las nanoislas de Ge sucede en las posiciones sobre la marca de litografía (Fig. 1-11 (a) y (b))[59]. Además, gracias a que las zanjias se propagan en el plano XY del sustrato, se consigue el orden lateral que puede observarse en la Fig. 1-11 (c). Experimentos adicionales llevados a cabo por el mismo grupo [60] demostraron la capacidad de posicionar nanopuntos de InGaAs en los vértices de agujeros nanométricos creados por litografía de haz de electrones (Fig. 1-12).

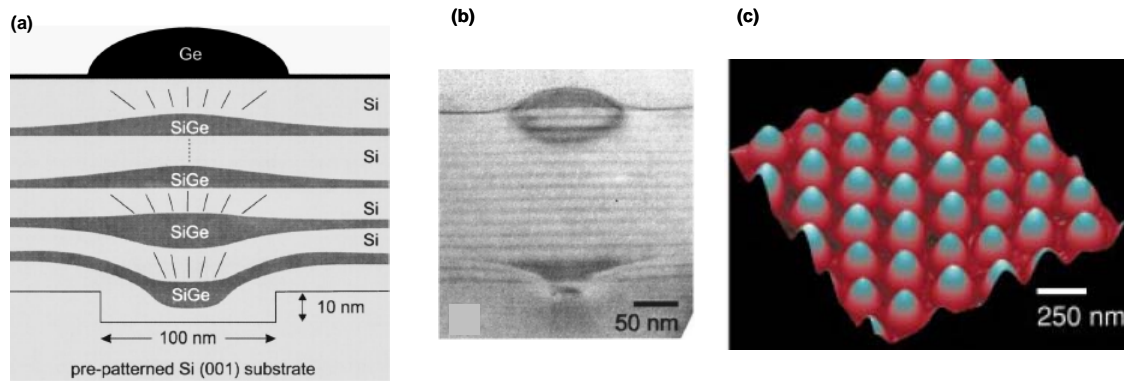


Fig. 1-11: (a) Esquema de los nanopuntos de Ge localizados sobre las zanjias nanométricas, separados a lo largo de la dirección perpendicular al sustrato por superredes de Si/Si_{0.75}Ge_{0.25}. Se explicita mediante la ilustración la modulación de grosor de las capas crecidas sobre la zanja que resultan en la propagación de la deformación a lo largo de la superred. (b) Imagen transversal de TEM de la arquitectura ilustrada en (a). (c) Imagen de 1,7 μm x 1,7 μm de topografía de AFM de la red ordenada que forman los nanopuntos de Ge en el plano xy [59].

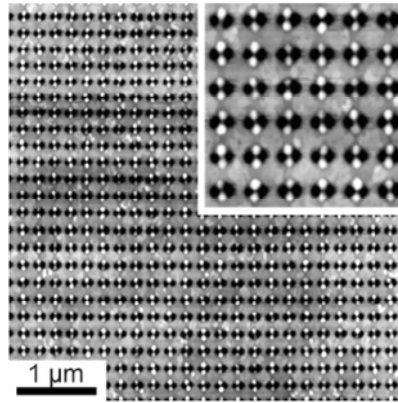


Fig. 1-12: Los agujeros nanométricos (en negro) creados por litografía de haz de electrones sobre GaAs(001) actúan de centros de confinamiento de nanopuntos de InGaAs (en blanco) crecidos por MBE [60].

En otros estudios se hace uso de la generación controlada de dislocaciones en las capas del semiconductor para crecer después matrices ordenadas de nanopuntos cuánticos. Efectivamente, el crecimiento de capas de Si_{1-x}Ge_x que cambian gradualmente en composición (x varía a medida que aumenta el grosor) da lugar a dislocaciones en las sucesivas capas cuyo deslizamiento se traduce en morfologías nanométricas en la superficie (redes rectangulares conocidas como patrones *cross-hatch* (ver Fig. 1-13 (a)) [61]. El posterior crecimiento de Ge por MBE da lugar a la nucleación preferente de los átomos en puntos de la superficie donde se reproduce el patrón

cross-hatch (Fig. 1-13 (c)) y se logra de este modo imponer un orden lateral distinto del determinado por su autoensamblaje (Fig. 1-13 (c) y (d))[62].

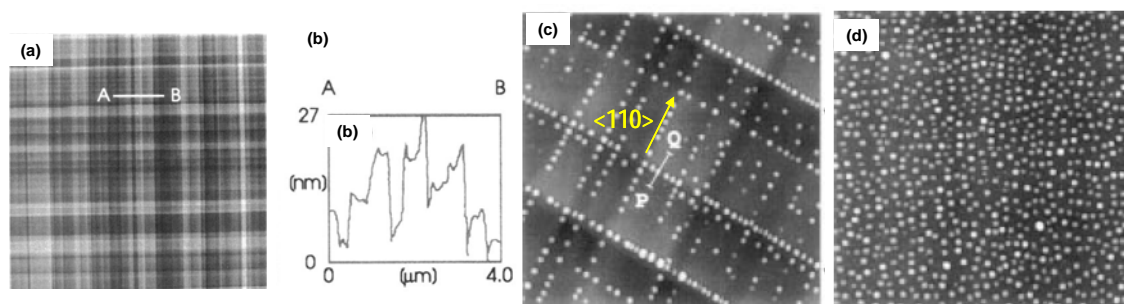


Fig. 1-13: (a) Imagen de topografía de AFM de $21\ \mu\text{m} \times 21\ \mu\text{m}$ mostrando un patrón “cross-hatch” en una capa de $1,5\ \mu\text{m}$ de grosor con gradiente de Ge del 15% por cada $1\ \mu\text{m}$. La escala en z es de $47\ \text{nm}$ [61]. (b) Perfil a lo largo de la línea señalada en (a) indicando la topografía del patrón. (c) y (d) Imágenes de $7,7\ \mu\text{m} \times 7,7\ \mu\text{m}$ de AFM tras haber depositado $1,2\ \text{nm}$ de Ge sobre la superficie “cross-hatch” (c) y tras idéntico depósito sobre un sustrato Si(001) sin patrón (d) [62]. La escala en z es de $63\ \text{nm}$ (c) y $41\ \text{nm}$ (d).

Una técnica alternativa de generar patrones en los sustratos para influir el posicionamiento de las nanoestructuras crecidas encima es el empleo de la litografía por haz de iones focalizado (FIB). Utilizando corrientes del haz muy reducidas ($\sim 1\ \text{pA}$, típicamente) se logran patrones de las dimensiones nanométricas requeridas para inducir el posterior ordenamiento de las nanoislas. El ajuste de los parámetros de periodicidad y tamaños de estos agujeros (mediante dosis de corriente, tiempos de exposición y ataques químicos de la superficie) influirá decisivamente en el orden generado como también lo harán la cantidad de material depositado o la temperatura de depósito del material crecido encima. Karmous y colaboradores han obtenido resultados de nanoislas de Ge que reproducen el orden de matrices de agujeros realizados por FIB sobre sustratos de Si(001) y SiO_2 . La localización de las islas dentro o fuera de los agujeros según las temperaturas de crecimiento es asociada a factores cinéticos como la distinta difusión de los átomos a distinta T y también a consideraciones de distinto valor de potencial químico según la curvatura dentro y fuera de los agujeros [63, 64].

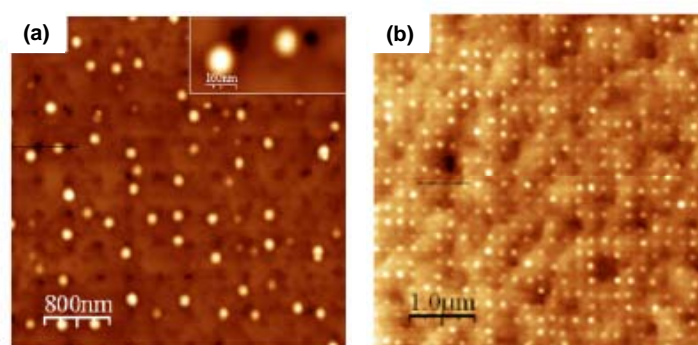


Fig. 1-14: Imágenes de topografía AFM de nanocristales de Ge ($14\ \text{\AA}$ de Ge depositado) crecidos a 700°C (a) y 550°C (b) sobre agujeros hechos con FIB. Los agujeros son de $40\ \text{nm}$ de diámetro y están distanciados $\sim 300\ \text{nm}$. Las nanoislas tienden a colocarse en los cantos del agujero (a) y dentro del mismo (b). La escala en z es de $30\ \text{nm}$ [63].

Cabe destacar que el ordenamiento de nanoislas a partir de patrones hechos con FIB también se ha logrado en otro tipo de heteroepitaxias no semiconductoras. Concretamente, se ha demostrado el crecimiento inducido de nanoislas de Cu_2O sobre matrices de agujeros nanométricos

realizados en sustratos de SrTiO_3 , lo que abre las puertas a considerar estos fenómenos de auto-ensamblaje asistido más allá del contexto habitual de física de semiconductores [65, 66].

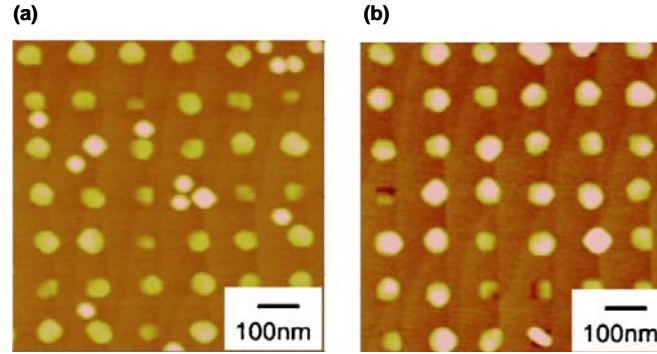


Fig. 1-15: Imágenes de topografía de AFM de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ del crecimiento por MBE de nanopartículas de Cu_2O sobre agujeros realizados con FIB de $\sim 50\ \text{nm}$ de diámetro y separados $\sim 100\ \text{nm}$ entre sí. La densidad de iones es de $\sim 3,1 \cdot 10^3$ iones/agujero (profundidad $< 10\ \text{nm}$) (a) y de $\sim 6,2 \cdot 10^3$ iones/agujero (profundidad $\sim 15\ \text{nm}$) (b). La densidad de nanoislas equipara la de agujeros para el caso concreto (b) con la dosis de $\sim 6,2 \cdot 10^3$ iones/agujero [65].

Si bien la dimensión nanométrica de los patrones generados influye decisivamente en el orden inducido de las nanoislas, se ha comprobado que el empleo de patrones de mayor dimensión afecta también a la disposición de las nanoestructuras crecidas encima. Este es el caso de patrones generados por técnicas de litografía óptica convencional en sustratos de Si en que se han producido estructuras periódicas de en torno a las $2\ \mu\text{m}$ de altura [67] hasta otras en el rango submicrométrico de en torno a los $150\ \text{nm}$ de alto [68, 69]. En el caso concreto de Kamins y colaboradores [68] se emplean técnicas de oxidación local del sustrato para dar lugar al crecimiento de su óxido nativo SiO_2 en lugares concretos dejando “ventanas” de sustrato $\text{Si}(001)$ expuesto sobre el que luego se crecerán estructuras bien definidas también de Si. El crecimiento posterior de Ge (por técnicas de MBE ó CVD, generalmente) resulta en la nucleación preferencial de nanoislas en los cantos de las estructuras de Si y en la formación consecuente de hileras ordenadas de islas. El tamaño lateral de las estructuras de Si condiciona el mayor o menor orden en la disposición de las nanoislas tal y como se indica en las Fig. 1-16 (c) y (d).

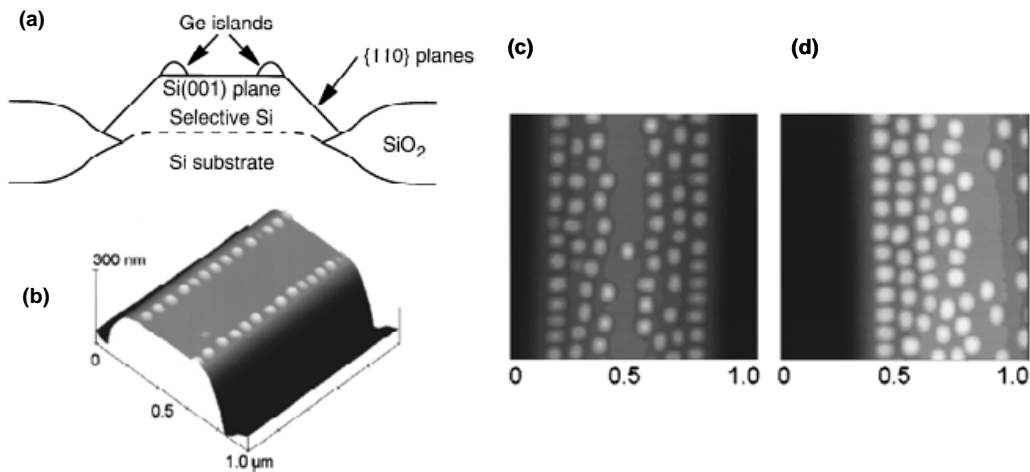


Fig. 1-16: (a) Esquema de la estructura de Si crecida sobre el patrón de “ventanas” expuestas del sustrato $\text{Si}(001)$ y con las nanoislas de Ge encima. (b) Imagen 3D de la disposición ordenada de las nanoislas de Ge sobre las estructuras de Si de $150\ \text{nm}$ de altura y $450\ \text{nm}$ de anchura. El ordenamiento de las islas se pierde a medida que la posición se aleja más del canto tal y como se muestra en las imágenes AFM de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ que exhiben nanoislas de Ge sobre estructuras de $670\ \text{nm}$ (c) y $1\ \mu\text{m}$ (d) de anchura [68].

La introducción en experimentos y simulaciones teóricas de conceptos como el potencial químico y las energías de superficie y de deformación elástica están ofreciendo explicaciones semi-cuantitativas de las observaciones experimentales. Se sabe que el transporte de la masa en superficies puede describirse en términos del gradiente de potencial químico μ , según el cual los átomos se difunden desde zonas de mayor a otras de menor potencial. Por su parte, las concavidades y convexidades presentes en las superficies caracterizan el valor de su potencial químico y en un modelo simple continuo [70, 71] esta dependencia de μ con la curvatura κ puede escribirse como

$$\mu = \mu_0 + \Omega\gamma\kappa(x, y), \quad \text{Ec. 1-4}$$

donde μ_0 es el potencial químico de una superficie plana, Ω es el volumen atómico y γ es la energía libre de superficie por unidad de área. Según esta expresión, los átomos tenderán a difundirse desde zonas de curvatura convexa ($\kappa > 0$) a zonas de curvatura cóncava ($\kappa < 0$) lo que hace que las superficies cóncavas resulten mínimos donde tienden a situarse los átomos. Esto puede comprenderse en términos del enlace entre átomos porque en una concavidad el átomo está rodeado de mayor número de vecinos que en una superficie plana o convexa y la energía química de enlace es por tanto superior en la concavidad lo que se traduce en un potencial químico menor [67].

Otro factor relevante a la hora de considerar qué superficie, si cóncava o convexa, puede resultar un lugar preferencial para que nucleen las nanoislas es la deformación elástica existente en una heteroepitaxia que viene expresada por el desacoplo entre redes ε . La diferencia entre la energía de deformación elástica de una superficie con curvatura κ respecto de otra plana puede expresarse como [67]

$$E_{def.elástica} = -\frac{C}{2} \left(\frac{\kappa}{|\kappa|} [\kappa(z_s - z_0)]^2 - \varepsilon^2 \right), \quad \text{Ec. 1-5}$$

donde se considera la película crecida sobre el sustrato como una capa adaptada a la curvatura del sustrato (doblada), siendo z_s la posición superior de la capa doblada y z_0 la posición neutral de la capa. C es una constante elástica, κ la curvatura local y ε es el desacoplo entre la película doblada y el sustrato. De un modo intuitivo, en el caso de una capa o isla sometida a una deformación compresiva (extensiva) por parte del sustrato la energía de deformación elástica se reducirá para el caso de que se sitúe en una convexidad (concavidad) puesto que el parámetro de red de la capa estará sujeto a menor deformación allá donde la red se halla de por sí algo distorsionada debido a la curvatura convexa (cóncava) del sustrato.

Con este nuevo término incluido en la Ec. 1-4 el potencial químico de la película se expresa como

$$\mu = \mu_0 + \Omega\gamma\kappa(x, y) + \Omega E_{def.elástica}, \quad \text{Ec. 1-6}$$

de modo que la dependencia del potencial químico respecto de la curvatura es lineal en el término de energía de superficie y cuadrática en el de deformación elástica. La competición entre ambos predice la aparición de múltiples mínimos de energía locales tanto en concavidades como convexidades que están en buen acuerdo con toda una serie de resultados experimentales [67, 72, 73]. Un ejemplo se muestra en la Fig. 1-17.

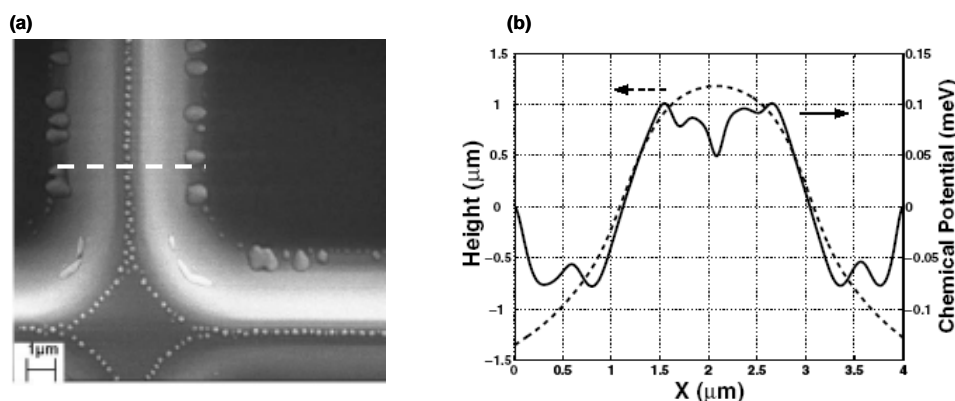


Fig. 1-17: (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del ordenamiento de islas de Ge sobre un patrón de montañas y valles realizado por litografía óptica. El alineamiento de pequeñas islas se produce en las montañas (convexidad) mientras que en la concavidad predominan aglomeraciones que forman islas mayores. (b) Perfil en alturas (línea punteada) de la convexidad señalada con línea blanca discontinua en (a). La línea sólida representa los máximos y mínimos locales de μ existentes en las distintas zonas de la morfología destacando la presencia de mínimos más marcados en el centro convexo y los bordes cóncavos tal y como corresponde a la localización experimental de las islas [67].

Atendiendo a estos últimos resultados, la topografía del sustrato, cuantificada en términos de la curvatura, parece influir decisivamente la localización de las nanoislas. Otro factor que debería sumarse a la simple convexidad o concavidad es la deformación mecánica inducida en el sustrato a partir de técnicas como la nanoindentación, en que una punta es introducida y/o arrastrada sobre el material bajo fuerza aplicada constante. La presencia de defectos generados (dislocaciones...etc) por este proceso mecánico se ha sugerido como responsable de la nucleación preferencial de nanopuntos crecidos sobre los sustratos nanoindentados en heteroepitaxias semiconductoras. Este es el caso del grupo de Taylor y colaboradores que han empleado la nanoindentación de superficies de GaAs(100) para generar deformaciones inferiores a 20 nm de profundidad que han resultado lugares preferenciales de nucleación de nanoislas de InAs [74, 75]. Un extenso estudio de TEM ha indicado en estos experimentos la presencia de lazos de dislocación bajo las deformaciones plásticas, defectos a los que se atribuye la presencia preferencial de las nanoislas.

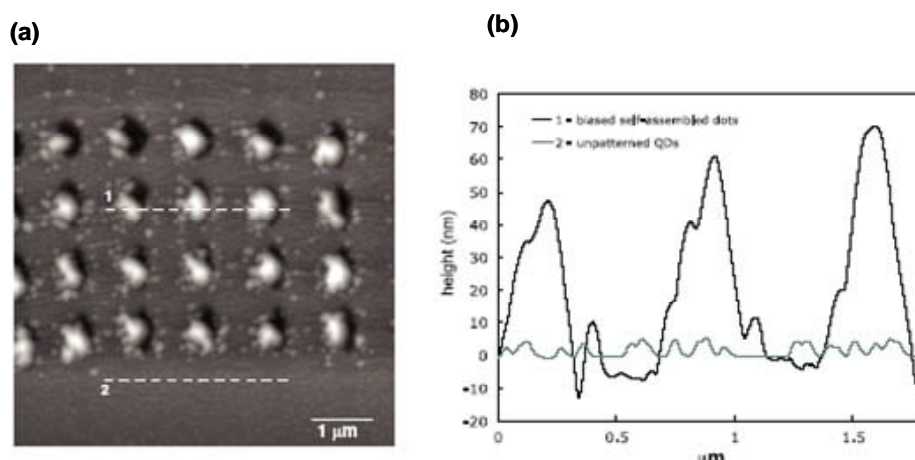


Fig. 1-18: (a) Imagen AFM de nanoislas de InAs (2 ML) crecidas por MBE sobre un sustrato nanoindentado de GaAs(100). En negro se muestran las huellas de indentación y en blanco las islas. (b) Líneas de perfil a través de una zona nanoindentada con grandes islas (1) y de otra zona sin nanoindentar (2) que muestra una rugosidad muy inferior [75].

Tras este breve recorrido por el panorama actual del autoensamblaje asistido de nanoestructuras puede extraerse la conclusión de que los esfuerzos realizados en este ámbito son bastante recientes y, por tanto, escasos, y que en su mayoría se hallan dirigidos a los materiales semiconductores aunque el interés emergente en otros materiales va en aumento. Por otro lado, se procura cada vez entender mejor qué mecanismos son responsables de la nucleación y del crecimiento preferencial de las nanoestructuras. En la sección 1.1 se pudo comprobar el reto que de por sí constituye la comprensión de los procesos de autoensamblaje en distintos materiales y bajo distintas técnicas de crecimiento. Este reto no hace sino acrecentarse con la introducción de factores externos que dirigen el autoensamblaje.

1.3 Crecimiento por depósito de solución química (CSD)

Tal y como se ha visto en el apartado anterior, los métodos más empleados en el crecimiento de nanoestructuras autoensambladas son el MBE y el CVD. Otros métodos utilizados en el caso de nanoestructuras autoensambladas de óxidos son el PLD o la pulverización catódica por radiofrecuencia (*rf-sputtering*) [11, 76]. Todas estas técnicas logran una elevada calidad de los sistemas heteroepitaxiales e implican sofisticados equipos de vacío. Es precisamente este último requerimiento el que ha impulsado el desarrollo de métodos químicos sin necesidad de vacío como alternativa de bajo coste y gran escalabilidad. Se ha demostrado que esta vía química de crecimiento, cuyas distintas vertientes se agrupan bajo el nombre de depósito de solución química (CSD-*Chemical Solution Deposition*) es una vía eficaz para la producción de nanopartículas, cerámicas o películas delgadas de materiales funcionales [77-79].

El método CSD se basa en la preparación de una solución homogénea de los cationes que más tarde darán lugar al compuesto que se quiere obtener. Tras la **síntesis** de la solución precursora esta se deposita sobre el sustrato por distintas técnicas de depósito (*spin-coating* ó plato rotatorio, *spray-coating*, *dip-coating*...ver Fig. 1-19). A continuación se produce la descomposición de la materia orgánica presente en la solución a temperaturas en torno a los 300- 400°C y, finalmente, a altas temperaturas, tiene lugar la cristalización de la fase deseada.

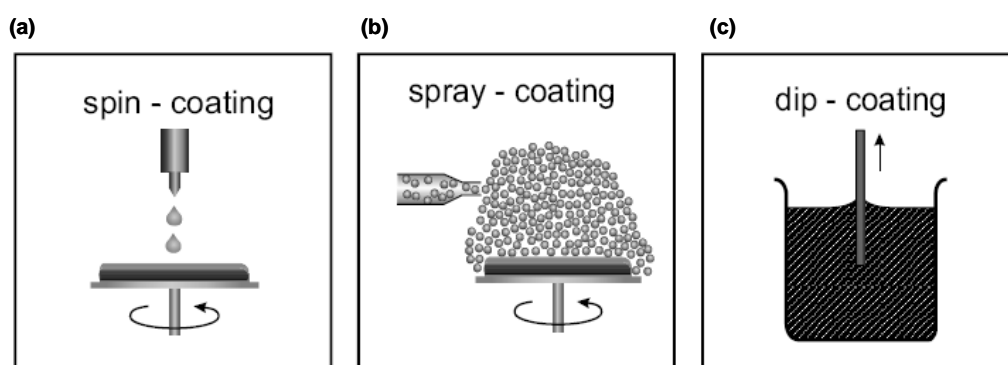


Fig. 1-19: Ilustraciones de los modos más comunes de depositar la solución sobre el sustrato. En (a) y (b) el sustrato es colocado sobre un plato que gira a velocidad angular determinada (típicamente entre 3000- 6000 rpm) tras verse la solución. En (c) el sustrato masivo se interna verticalmente en la solución [77].

La elección de los precursores y del disolvente de la solución viene limitada por la adecuada solubilidad del sistema y por otros factores como la mojabilidad del sustrato o las propiedades de evaporación del mismo. Precisamente, la necesaria desaparición durante la pirólisis de los

componentes orgánicos ha impulsado el empleo de sales orgánicas (como precursores) y disolventes con cadenas orgánicas más cortas, lo que también disminuye la aparición de grietas y otros defectos causados por el encogimiento de la película durante este estadio. El empleo de distintos precursores como los alcóxidos (ROM con R el grupo alquilo, O el oxígeno y M el catión metal) o los carboxilatos (R-COOH) da lugar a diferentes rutas denominadas procesos **sol-gel** o de descomposición metalorgánica (**MOD**), respectivamente. El crecimiento de películas delgadas de CeO_2 y $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ sobre sustratos de tipo perovskita a partir de esta segunda vía ha sido ampliamente estudiado en trabajos previos en el grupo y constituye el punto de partida para su empleo en la obtención de nanoestructuras autoensambladas [78, 80]. La aplicación de este método al caso del crecimiento de nanoislas de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-y}$ en que se basa este trabajo se detalla en la sección 4.1.2 del Capítulo 4.

El empleo del CSD para la generación de islas autoensambladas es escaso pero resultados muy recientes están confirmando su aplicabilidad en la obtención controlada de nanoislas con distribuciones muy estrechas de tamaños. Se ha constatado que la inestabilidad de capas delgadas epitaxiales sometidas a tratamientos térmicos a alta temperatura puede dar lugar a la generación de islas en sistemas heteroepitaxiales. Un ejemplo es el crecimiento de películas delgadas de YSZ (Y:ZrO_2) sobre monocristales de zafiro (Al_2O_3) [15, 81], cuya evolución se muestra en la Fig. 1-20.

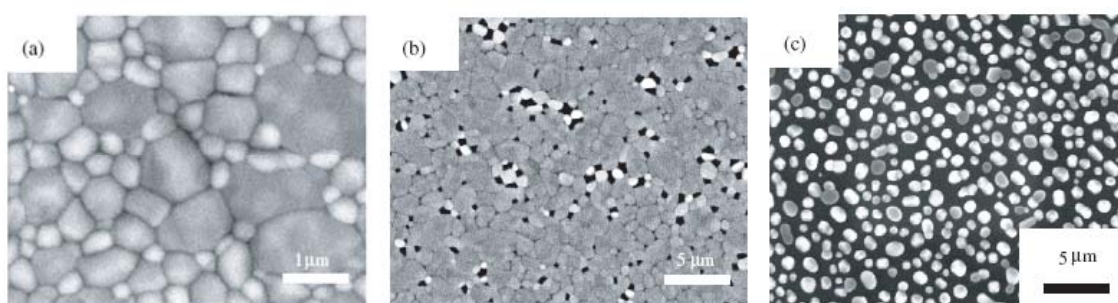


Fig. 1-20: Imágenes SEM de la evolución microestructural de películas de YSZ de 40 nm de grosor crecidas por sol-gel sobre Al_2O_3 y sometidas a distintos tratamientos térmicos. (a) 1300°C, 30 min. (b) 1300°C, 60 hrs. (c) 1500°C, 1 hora. En las imágenes se observa el paso de una capa formada por granos monocristalinos (a) a la progresiva ruptura de la misma (b) y a la formación de granos aislados que son denominados islas [15].

En otros casos, la formación de nanoislas tridimensionales por medio de CSD se explica mediante la nucleación controlada de nanopuntos a partir del depósito de soluciones precursoras muy diluidas tal y como se sugiere en sistemas en los que existe un desacoplo suficiente entre las redes del sustrato y la especie crecida encima. Ejemplos de este crecimiento lo constituyen sistemas diversos como el formado por nanoislas de $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) crecidas por CSD sobre sustratos de SrTiO_3 [18] ó como el de las nanoestructuras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ sobre SrTiO_3 y LaAlO_3 que se trata en la presente memoria y cuyo análisis se explica en profundidad en trabajos llevados a cabo actualmente en el grupo [17, 82].

En cualquier caso, el control de parámetros de crecimiento como la concentración de cationes presente en la solución, el tiempo de recocido y la temperatura a la que este se lleva a cabo se han demostrado claves a la hora de conseguir ajustar las dimensiones y densidades de nanoislas obtenidas. Precisamente, la posibilidad que ofrece de modificar y ajustar estas variables hace del CSD una técnica que además de un bajo coste presenta una gran versatilidad.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El entorno científico de trabajo me ha permitido familiarizarme con multitud de técnicas de crecimiento y caracterización de muestras pero han sido dos las que he empleado en profundidad y las que a continuación explicaré: la Nanoindentación y la Microscopía de Fuerzas Atómicas.

2.1 Nanoindentación

Los test de dureza clásicos, conocidos también como **test de indentación**, son pruebas habituales para caracterizar la dureza y otras propiedades mecánicas de los materiales. En un test de este tipo una punta dura y afilada, generalmente de diamante, es presionada con cierta fuerza (que llamaremos carga) contra una muestra de propiedades desconocidas produciendo en esta una deformación permanente. La dureza se define entonces como el cociente entre la máxima carga alcanzada y el área residual dejada por la indentación, que típicamente se mide por medio de microscopía óptica o electrónica.

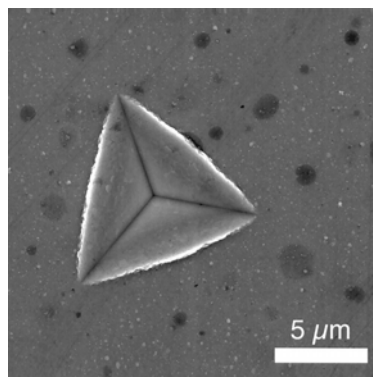


Fig. 2-1: Imagen de microscopía electrónica de barrido de una indentación hecha sobre una lámina de 500 nm de Al sobre vidrio [83].

El desarrollo, en la década de los 80, de instrumentación que permitía monitorizar y controlar cargas del orden de los nN y desplazamientos en torno a los nm posibilitó la realización de indentaciones extremadamente pequeñas (áreas $< 1 \mu\text{m}^2$ y profundidades $< 100 \text{ nm}$). Esta llamada **nanoindentación** abrió las puertas a la caracterización mecánica de materiales en la nanoescala con aplicaciones en campos de creciente interés científico y tecnológico como el de capas y láminas delgadas crecidas sobre sustratos. Sin embargo, la visualización de estas marcas, de dimensiones nanométricas, requiere del empleo de técnicas más sofisticadas (por ejemplo, las microscopías de fuerzas atómicas), por lo que a lo largo de los últimos veinte años se han desarrollado métodos muy eficaces para deducir las propiedades mecánicas sin necesidad de acudir a “ver” la indentación. La deducción del módulo de Young (E) y de la dureza del material (H) por esta vía constituyen el llamado Método de Oliver y Pharr cuyas bases se explican en el Apéndice B.

2.1.1 Equipo Nanoindentador

Todo aparato nanoindentador consta de tres partes fundamentales: un sistema de aplicación de carga (1), un sistema sensor de desplazamientos (2) y la punta ó indentador (3). Las componentes de cada parte varían según el modelo concreto. Describo aquí el empleado en todos nuestros experimentos, un NANO Indenter XP de MTS situado en Matgas A.I.E.

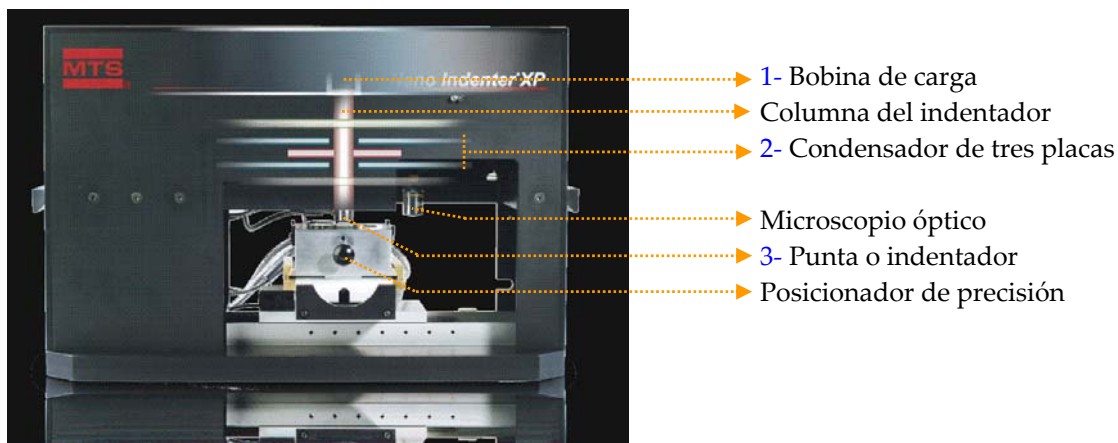


Fig. 2-2: NANO Indenter XP de MTS [84].

1.- El sistema de **aplicación de la carga** está basado en una bobina inmersa en un campo magnético por la que se hace pasar corriente proveniente de una fuente de alta precisión. La fuerza así generada es la que después se transmite a lo largo de la columna hasta la punta. La corriente que pasa por la bobina atraviesa después una resistencia y lo que se mide son voltajes, de los que, adecuadamente calibrados, obtenemos el valor de fuerza.

El fabricante especifica un máximo de 500 mN de fuerza aplicada con una resolución de $\pm 50 \text{ nN}$ en nuestro equipo indentador.

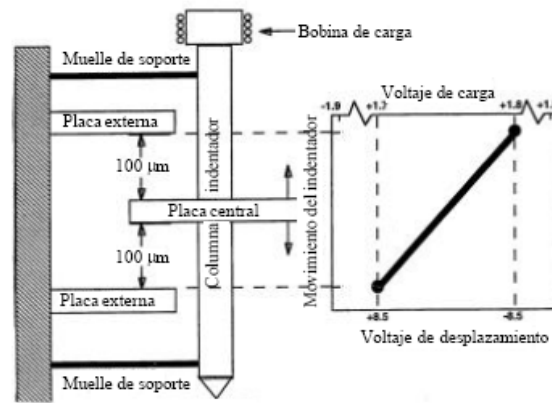


Fig. 2-3: Esquema de los componentes principales de un equipo nanoindentador [85].

2.- El sistema para la **medición de desplazamientos** de la punta en este equipo se basa en un condensador de tres placas y es la parte más delicada. Los desplazamientos que se quieren realizar y medir están en el orden del nanómetro y hay que tener en cuenta que las expansiones o compresiones de las estructuras que soportan la punta, debido a agentes externos como vibraciones o cambios de temperatura, están en este rango. Las indentaciones realizadas a muy bajas cargas, pues, requerirán de especial cuidado, sobre todo a la hora de interpretar los datos de desplazamientos.

De las tres placas que tiene el condensador la central está sujeta fija a la columna al final de la cual se sitúa la punta. La carga aplicada (o voltaje de carga) se traduce en desplazamientos de esta columna lo que el sensor interpreta en términos de voltaje de desplazamientos que, adecuadamente calibrados, nos da los nanómetros desplazados. Además del condensador, también hay dos muelles en los extremos de baja rigidez vertical y alta rigidez horizontal que se encargan de soportar la columna.

El equipo cuenta con una resolución teórica en desplazamientos inferior a 0,01 nm.

3.- La **punta o indentador** se halla al final de la columna y es la parte que contactará con la superficie de la muestra produciendo su deformación. Existen diversos tipos de punta dependiendo de su geometría. Las hay esféricas, cónicas o con formas piramidales. La punta *Vickers*, típicamente empleada en los test de dureza de materiales, es una pirámide de cuatro caras mientras que para test a nivel nanométrico se prefieren las denominadas *Berkovich*, pirámides de tres caras, porque permiten mantener su geometría aún a muy pequeña escala¹.

¹ Una pirámide de tres caras termina en un punto mientras que una de cuatro lo hace en una arista no inferior a una micra lo que requiere de mayores fuerzas aplicadas para generar la deformación plástica [86] J. L. Hay, and G. M. Pharr, in *ASM Handbook 082000*), pp. 232.

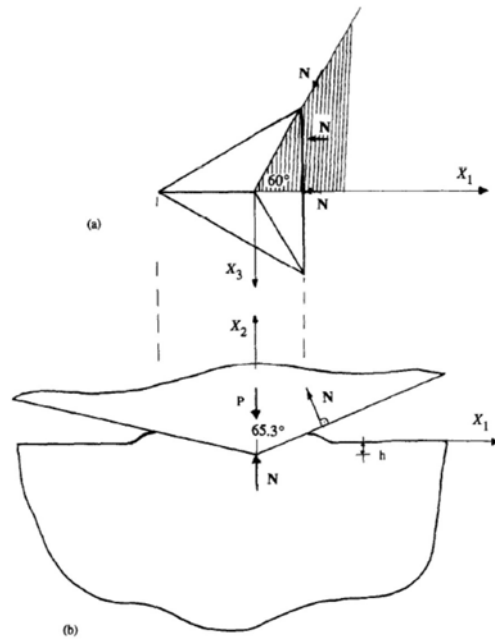


Fig. 2-4: Vista frontal (a), y lateral (b) de una Berkovich. Se indica también el ángulo de $65,3^\circ$ que caracteriza esta punta [87].

Además de estos tres componentes principales, el equipo cuenta también con un **microscopio óptico** (ver Fig. 2-2) a través del cual observar la muestra antes y después de la nanoindentación así como con un **posicionador** donde se sitúa la muestra que será desplazada desde el óptico hasta el indentador y que tiene una precisión lateral de en torno a $1\ \mu\text{m}$.

2.1.2 El proceso de nanoindentación

El proceso de nanoindentar un material puede concebirse sencillamente como una punta que al entrar en contacto con el material lo deforma elásticamente y plásticamente. Tanto la carga aplicada como los desplazamientos generados son medidos por la instrumentación del equipo y estos datos bastarán para deducir las propiedades mecánicas locales de ese material. Sin embargo, el hecho crucial de tratar con fuerzas y desplazamientos tan pequeños implica una serie de procedimientos que hacen de la nanoindentación un proceso laborioso y de su correcta interpretación una tarea complicada.

Podemos resumir el proceso en los siguientes estadios:

- Se selecciona, mediante el microscopio óptico, la posición de la muestra donde se quiere realizar la indentación.
- El posicionador lleva la posición seleccionada bajo el indentador y comienza la aproximación de la punta a la superficie. Este proceso es crítico ya que en él se definirá el origen o cero en desplazamientos (que debe corresponder a la superficie del espécimen) y pequeños errores en esta referencia de partida suponen errores en los datos que después se extraerán de la indentación. Así, la aproximación consta de una primera estimación de la superficie en que punta y

posicionador se acercan a velocidad relativamente alta y una segunda en la que, más cuidadosamente, se halla el punto cero de referencia. Tras el segundo contacto, la punta se arrastra por la superficie con una carga muy pequeña y constante y el sistema mide los cambios en el desplazamiento (dh/dt) registrando así una estimación de la elevación de la muestra [85].

- Localizada la superficie se procede a indentar la muestra. Esto puede hacerse partiendo de carga nula y aumentándola hasta un valor definido de carga máxima o bien a carga constante decidiendo de antemano el desplazamiento máximo al que detener la indentación (experimentos conocidos como de *carga controlada* o de *desplazamiento controlado*, respectivamente). Velocidades típicas del proceso pueden ser de 3 nm/s (ver Fig. 2-5 segmento de *carga*).

- A carga o profundidad máxima se detiene unos segundos el indentador para estabilizar el sistema (segmento de *espera*).

- Se retira el indentador (segmento de *descarga*) hasta disminuir en torno al 80- 90% la carga máxima aplicada y se detiene de nuevo el sistema durante un período en el que se miden las variaciones en el desplazamiento (segmento de *espera*). Esto dará una medida del gradiente térmico y de las vibraciones que estén afectando al sistema, influencia que recogerá el equipo para corregir posteriormente los datos recopilados.

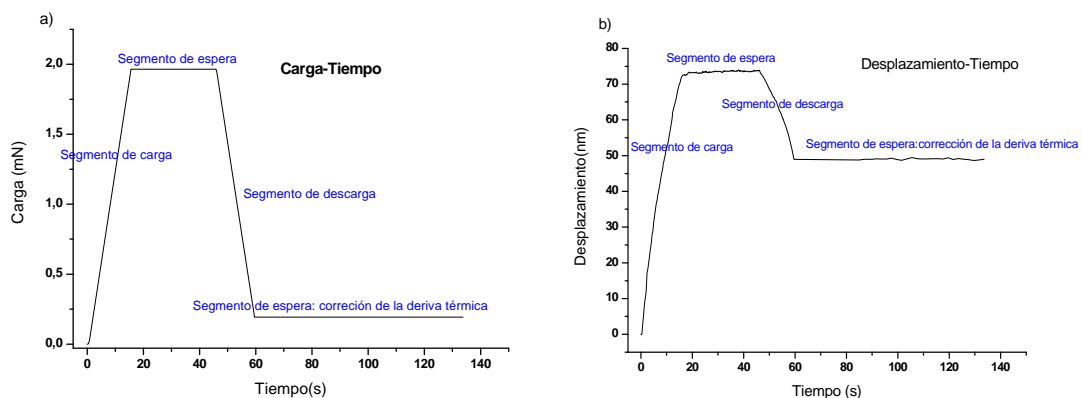


Fig. 2-5: Evolución temporal en términos de carga (a) y de desplazamiento (b) de un experimento real de indentación a baja fuerza (2 mN). Las pequeñas oscilaciones en (b) evidencian la influencia en las medidas de los factores externos.

En un experimento típico de nanoindentación se recoge el desplazamiento realizado en la muestra en función de la fuerza aplicada. El resultado es la curva Carga-Desplazamiento mostrada, para un experimento real, en la Fig. 2-6. La forma de la curva refleja el tipo de comportamiento mecánico del material (ver Apéndice B). Generalmente, los materiales presentan un comportamiento elástico bajo cierta fuerza aplicada además de deformación plástica posterior. La curva obtenida tiene entonces la apariencia mostrada en la Fig. 2-6.

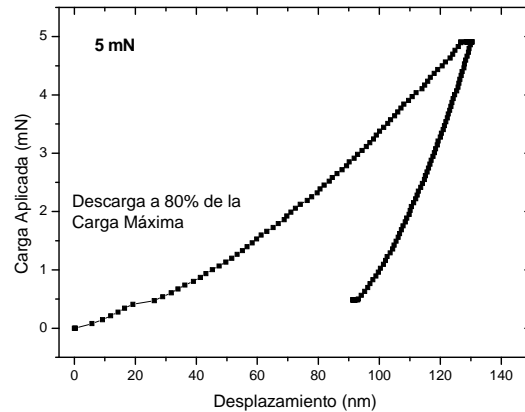


Fig. 2-6: Curva Carga- Desplazamiento extraída de un experimento de nanoindentación a 5 mN de carga máxima aplicada sobre un sustrato de SrTiO_3 . Tras disminuir la fuerza al 80% del máximo de carga aplicada se mantendrá la punta en contacto con la muestra durante el intervalo correspondiente al segmento de espera descrito anteriormente.

Sin embargo, experimentos realizados a cargas muy bajas, inferiores a 1 mN, muestran las irregularidades propias de los efectos ambientales en estos límites. Además, el comportamiento del material a fuerzas muy pequeñas puede previsiblemente presentar una mayor contribución del comportamiento elástico. Dos ejemplos de experimentos a 0,5 mN se presentan en la Fig. 2-7. La curva del gráfico (a) expresa que toda la deformación realizada se recupera al disminuir la carga, esto es, un comportamiento enteramente elástico. En (b), bajo idénticas condiciones experimentales, se obtiene un segmento no presente en (a): durante la carga máxima aplicada se produce un desplazamiento extra que se conoce como *pop-in*. En la literatura se asocia este fenómeno a la nucleación de dislocaciones y al inicio del comportamiento plástico [85, 88]. A pesar de que la nanoindentación se realizó bajo idénticas condiciones programadas, la influencia de los parámetros ambientales se refleja en las diferencias entre las curvas.

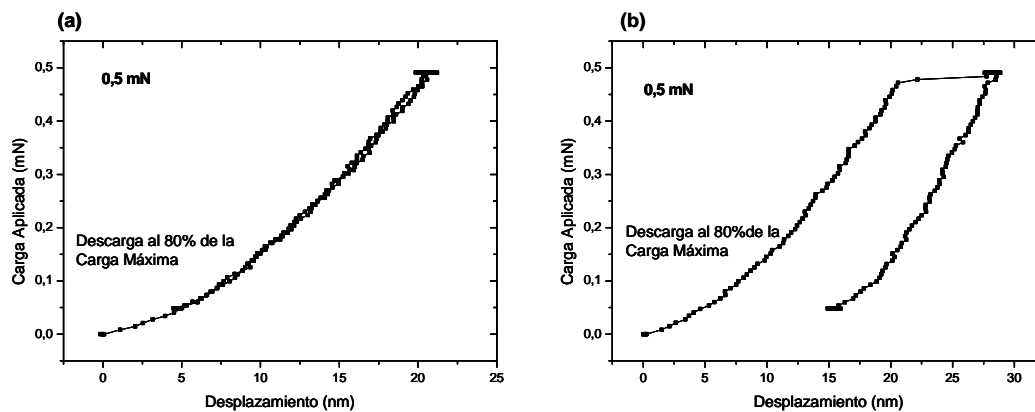


Fig. 2-7: Representación gráfica de la Carga- Desplazamiento en dos experimentos de nanoindentación a 0,5 mN de carga máxima aplicada. La curva en (a) manifiesta que toda la deformación se ha recuperado y el *pop-in* en (b), la nucleación de dislocaciones.

Según la curva de la Fig. 2-7 (a), puesto que toda la deformación se recupera, no debería de observarse huella remanente en el material tras el proceso de nanoindentación. Estudios de microscopía de fuerzas atómicas demostraron que esto no era así. Además, irregularidades en las nanoindentaciones obtenidas a estas cargas e inferiores señalaron la necesidad de controlar

mejor las condiciones experimentales de trabajo. Para ello se trabajó en el modo CSM (*Continuous Stiffness Measurement*, ver Apéndice B) consistente en añadir una señal sinusoidal de muy pequeña amplitud al segmento de carga y que resulta en un mayor control de los desplazamientos de toda la columna indentadora. Este mayor control se comprueba en las curvas superpuestas de la Fig. 2-8. El gráfico representa la curva Carga- Desplazamiento de 18 nanoindentaciones a 0,25 mN de carga máxima. Observamos que, a pesar de disminuir la carga respecto a los experimentos de las figuras anteriores, todas las curvas expresan un comportamiento similar y la curva presenta la forma estándar esperada de los experimentos de nanoindentación. La reproducibilidad de las deformaciones mejora sustancialmente aunque aumenta también el tiempo necesario para el proceso de indentación. La realización de una sola indentación en condiciones de baja fuerza ($\sim 0,25$ - $0,6$ mN) requiere una media de 7 minutos.

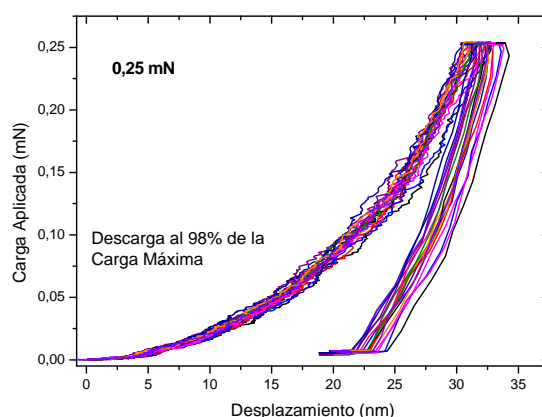


Fig. 2-8: Curvas Carga-Desplazamiento de 18 nanoindentaciones realizadas en iguales condiciones experimentales en el modo CSM. La carga máxima alcanzada es de 0,25 mN y la descarga se realiza al 98% de la carga máxima aplicada.

El registro de los desplazamientos a lo largo de todo el proceso de indentación permitiría conocer, sin necesidad de medirlas directamente por microscopía, las profundidades alcanzadas en el momento de descarga final. Este será el objetivo para hallar qué fuerzas será necesarias emplear en nuestro caso para deformar controladamente los sustratos. Sin embargo, se ha comprobado que los datos registrados a cargas inferiores a 5 mN difieren en gran medida de los valores obtenidos tras analizar las huellas de indentación con el AFM. Por ello, en lugar de valernos de los datos recopilados por el instrumento, se ha procedido al análisis riguroso de AFM para caracterizar las deformaciones. Los detalles de este estudio se presentan en el siguiente capítulo.

Hasta aquí se ha explicado el proceso de realizar una nanoindentación. Otro modo de trabajo que ha sido empleado en nuestros experimentos ha sido el modo de rayado, comúnmente llamado modo de *Scratch*. Tras el acercamiento y la penetración de la punta en la superficie de la muestra esta se arrastra a lo largo del espécimen aplicando la fuerza máxima programada en cada caso. Se produce así una ranura de determinada profundidad y de longitud variable que puede ascender a los centenares de micras. El modo de *Scratch* se emplea para medir la resistencia al desgaste de los materiales y su uso es rutinario en la caracterización de láminas delgadas [89].

OTRA CONSIDERACIONES

En el caso, como el nuestro, de nanoindentaciones a muy bajas cargas adquieren relevancia factores experimentales como la deriva térmica o la presencia de apilamiento.

DERIVA TÉRMICA

En el caso de materiales cuya deformación a carga constante no cambia con el tiempo, un modo de estimar la influencia de la deriva térmica es añadiendo al final del test un intervalo de espera a cierto valor de fuerza no muy alto y medir las variaciones en el desplazamiento (ver Fig. 2-5). Estas variaciones se atribuirán entonces a contracciones y expansiones de origen térmico de la muestra y también de la punta. Se estima un ritmo de deriva y se corrigen los valores inicialmente obtenidos de los desplazamientos. El efecto de esta corrección puede llegar a ser muy importante, tal y como se aprecia en la figura inferior.

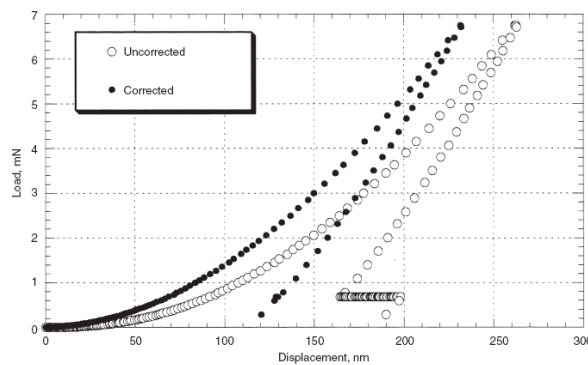


Fig. 2-9: Datos de carga y desplazamiento con y sin la corrección de deriva térmica para el caso de una indentación sobre vidrio de cuarzo [86].

INFLUENCIA DEL APILAMIENTO (*Pile-Up*)

La mayoría de análisis teóricos de la nanoindentación (Apéndice B) asumen que la punta del indentador penetra en el material produciendo una deformación como la de la Fig. 2-10 (a), fenómeno conocido como *sink-in*. Sin embargo, en un caso más realista han de considerarse fenómenos plásticos como el *pile-up* o apilamiento en el que material se eleva por encima de la superficie de la muestra.

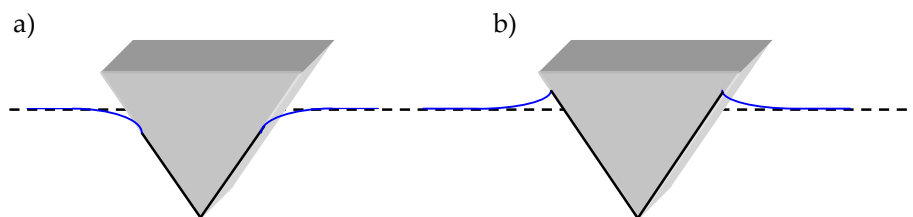


Fig. 2-10: Esquema del *sink-in* (a) y del *pile-up* (b) en la muestra bajo carga aplicada.

La magnitud del *pile-up* depende principalmente de características mecánicas del material como el módulo de Young, el de Poisson ó el límite elástico del material. Este último puede expresar-

se en términos de la fracción h_f/h_{\max} donde h_{\max} es la profundidad máxima que alcanza la punta indentadora en el material y h_f es la profundidad de la deformación que permanece tras haber retirado la punta y tras la recuperación elástica del material (Apéndice B). Si $h_f/h_{\max} < 0,7$ se considera que predomina el fenómeno de *sink-in* [86]. En cambio, a fuerzas muy bajas, como la geometría de la punta se aproxima a la de una esfera, este límite no se cumple en muchos casos. En nuestros materiales, concretamente, se observa apilamiento por encima de cargas que continúan siendo muy pequeñas tal y como se explica en el Capítulo 3 (ver, por ejemplo, la Fig.3.13.)

OTRAS PERSPECTIVAS DE LA NANOINDENTACIÓN

Además de haber progresado en la medida de características mecánicas más allá de la dureza y del módulo elástico (como por ejemplo la resistencia a la fractura [83, 90] o el comportamiento viscoelástico [91] de los materiales) la nanoindentación se presenta recientemente como herramienta para investigar cuestiones fundamentales de la ciencia de materiales en la nanoescala.

Así, avances como la incorporación de nanoindentadores a microscopios electrónicos de transmisión (TEM) permiten la observación *in situ* de la evolución estructural bajo una indentación constituyendo una herramienta potente para el estudio del papel de las dislocaciones en los procesos elástico- plásticos. Otro ejemplo de innovadoras aplicaciones es el empleo de la nanoindentación a altas temperaturas para el análisis cuantitativo de los fenómenos de incipiente plasticidad [92] o el estudio de transformaciones de fase en volúmenes nanométricos de materiales sometidos a la fuerte presión por parte del nanoindentador [93, 94].

En resumen, el desarrollo en la combinación de la nanoindentación con técnicas ya mencionadas y otras como la espectroscopia Raman o las microscopías de sonda atómica están permitiendo llegar a deducir la física que hay detrás de la deformación a nivel casi atómico [95].

2.2 Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM)

2.2.1 Fundamentos del AFM: descripción y funcionamiento

Las microscopías de barrido de sonda local (SPM-*Scanning Probe Microscopy*) han experimentado una rápida evolución desde que en 1982 Binnig y Rohrer inventaran el Microscopio de Fuerzas Túnel (STM) para caracterizar, con resolución atómica y gracias al efecto túnel entre punta y muestra, superficies de materiales conductores [96]. El desarrollo del Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) extendió la obtención de imágenes 3D de resolución lateral y vertical atómica al caso de muestras aislantes abriendo así las posibilidades de caracterización de materiales a escala subnanométrica. En la actualidad, bajo el nombre de SPM se agrupan toda una serie de instrumentos basados en el control y registro del barrido de una punta extremadamente afilada a lo largo de la muestra a caracterizar. De este modo, mediante el estudio de las distintas interacciones entre punta y muestra, es posible estudiar los dominios magnéticos de una muestra (MFM-*Magnetic Force Microscopy*), los gradientes del campo electrostático debido a la concentración de dopantes (EFM-*Electrical Force Microscopy*), las propiedades de fricción y adhesión de la

muestra (LFM-*Lateral Force Microscopy*) ó las características ópticas de superficies en campo cercano (NSOM-*Near-field Scanning Optical Microscopy*), entre otras propiedades.

El AFM se basa en la detección de las fuerzas que predominan entre la punta y la muestra cuando la distancia de separación entre estas es inferior a, típicamente, unos 30 nm. Las fuerzas así detectadas se hallan en el rango de los 10^{-13} - 10^{-5} N [97] y son las siguientes: la fuerza de repulsión de Pauli debido al solapamiento entre orbitales electrónicos de los átomos de punta y muestra a muy corto alcance (despreciable a partir de 1 nm de separación), las fuerzas de atracción de Van der Waals producidas entre dipolos eléctricos (significativas hasta ~10 nm de separación) y las fuerzas electrostáticas y magnéticas de largo alcance. En los barridos en aire, además, han de sumarse las fuerzas de adhesión y capilaridad debido a la presencia de gases y líquidos adsorbidos en la superficie de la muestra y cuya magnitud es de en torno a los 100 nN. Cuando la punta toca esta capa contaminante, generalmente agua derivada de la humedad ambiental, se forma un menisco y la micropalanca es atraída hacia la muestra por efecto de la tensión superficial.

Las puntas estándar del AFM se fabrican de silicio ó nitruro de silicio y son recubiertas de materiales conductores ó magnéticos para el caso particular de detección de fuerzas electrostáticas (EFM) y magnéticas (MFM). La agudeza de la punta (radio ~ 30 nm ó inferior) permite alcanzar una resolución lateral y vertical en el orden de 0,1- 0,2 nm y 1 nm, respectivamente [98]. Esta elevada resolución y la posibilidad de caracterizar una gran variedad de materiales (metales, semiconductores ó aislantes, materiales inorgánicos o moléculas orgánicas) hacen del AFM una herramienta muy versátil con aplicación directa en ciencia de materiales, microelectrónica o química y biología.

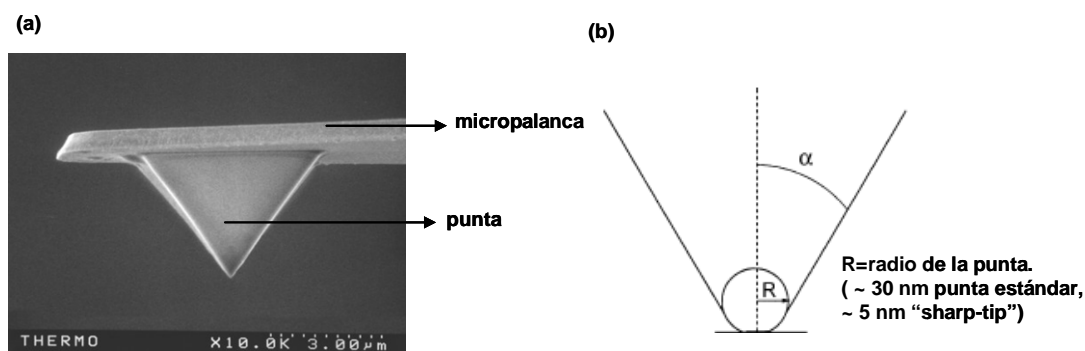


Fig. 2-11: Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una micropalanca rectangular y punta estándar fabricadas de Si. (b) Esquema de la punta indicando cual es el radio R de la misma [99].

Los **componentes esenciales** y el **modo básico de operación** de un AFM se ilustran en la Fig. 2-12: La punta afilada (*tip*) se sitúa en el extremo de una micropalanca o fleje (*cantilever*) que actúa como un muelle blando que se deflexiona vertical y lateralmente a medida que la punta efectúa el rastreo. Dimensiones típicas del fleje son longitud l de 100- 300 μm , anchura w de 10- 30 μm y grosor t de 0,3- 5 μm [100]. Estos valores y las propiedades elásticas del material (caracterizadas por el módulo de Young, E) determinan el valor de la constante de fuerza k de la micropalanca mediante la relación $k = Ew^3t/4l$. Normalmente, los flejes se fabrican, al igual que las puntas, de silicio y nitruro de silicio por métodos estándar de microfabricación [100].



Fig. 2-12: Esquema general de un AFM. La muestra se sitúa sobre el tubo piezoeléctrico conectado a la electrónica y al sistema de adquisición de datos. El láser se enfoca sobre la micropalanca en cuyo extremo está la punta. Las deflexiones de la micropalanca se traducen en la reflexión del haz de luz láser en distintos puntos del fotodiodo de cuatro cuadrantes. Este, a su vez, envía la señal recibida a la electrónica en contacto con el piezoeléctrico.

La muestra se sitúa en contacto con un tubo fabricado de material piezoeléctrico que constituye el escáner del aparato, moviendo en x , y y z la posición de la muestra respecto de la punta. Los rangos típicos máximos de barrido son de $10\ \mu\text{m}$ en z y $100\ \mu\text{m}$ en x e y aunque para resolución atómica se emplean piezoeléctricos con rangos inferiores porque el barrido alcanza dimensiones laterales inferiores a $1\ \mu\text{m}$ que pueden llegar a alcanzar unos pocos nanómetros. Las limitaciones de los escáners determinan el carácter local del AFM aunque se están desarrollando sistemas mecánicos en xy que permiten posicionar con gran precisión el fleje dentro de áreas de $5\ \mu\text{m}$ dentro de la muestra. La unión posterior de imágenes de zonas contiguas posibilita la obtención de barridos amplios sin distorsiones en la imagen.

El método más común de detección de la deflexión de la palanca es el del haz láser reflejado. En él, un haz proveniente de un láser se refleja sobre un extremo de la palanca y es detectado por un fotodiodo de cuatro cuadrantes. Otros métodos de detección de la deflexión incluyen los basados en la medida de la capacidad entre punta y muestra y los basados en la deformación de materiales piezoeléctricos colocados sobre el fleje. Para el método del haz reflejado implementado en la mayoría de microscopios comerciales (Fig. 2-12) cuando la micropalanca está en posición neutra la reflexión del haz cae en el centro de los cuatro cuadrantes indicando fuerza nula entre punta y muestra. Más concretamente, la suma de la intensidad recogida en cada cuadrante es la medida de la deflexión vertical de la palanca en el caso en que $(I_A + I_B) - (I_C + I_D)$, y de su torsión lateral en el de $(I_A + I_C) - (I_B + I_D)$.

En un microscopio de fuerzas típico las deflexiones medidas están limitadas por las características específicas de la micropalanca y por el fotodetector aunque por lo general oscilan entre $0,1\ \text{\AA}$ y unas pocas micras. Una forma de evitar las limitaciones físicas y el desgaste del fleje debido a múltiples torsiones y deflexiones es mediante el rastreo de la superficie a fuerza constante (que implica deflexión del fleje constante): el equipo se conecta a un sistema de retroalimentación con un amplificador de señal que utiliza la señal extraída del fotodetector para controlar el tubo piezoeléctrico bajo la muestra. De este modo, cuando aumenta la señal debido a una protuberancia en la superficie, el piezoeléctrico recibe la orden de compensar el cambio percibido mediante el desplazamiento vertical del tubo. Este desplazamiento en z se relaciona entonces con los cambios en la superficie y se forma la imagen de topografía.

Existen dos modos principales de barrido con el AFM: el **modo estático** y el **modo dinámico**. En el modo estático ó **de contacto** la punta y la muestra están lo bastante cerca como para tocarse y se mide directamente la deflexión del fleje. La constante de fuerza k que caracteriza las propiedades oscilantes del fleje toma en el modo contacto valores en torno a 0,01- 1 N/m y frecuencias de oscilación libre de entre 5- 100 kHz. Cuando punta y muestra están lejos (separadas entre sí miles de espaciados interatómicos) no se detecta entre ambas fuerza alguna. Al ir acercándose (*approach* en Fig. 2-13) empiezan a actuar las fuerzas de atracción (consideradas globalmente de Van der Waals) hasta alcanzar estas un máximo en valor absoluto. A medida que se siguen aproximando empiezan a adquirir relevancia las fuerzas de repulsión de corto alcance hasta que igualan las de atracción (fuerza neta cero) y las superan. La variación con la distancia de estas fuerzas de repulsión permite obtener imágenes de alta resolución. Sin embargo, la presencia de derivas ambientales y de fuerzas superpuestas como la de adhesión debida al agua adsorbida en la superficie pueden causar la deformación de la punta y dañar muestras blandas. Las fuerzas de capilaridad son precisamente las responsables de la histéresis observada en los segmentos de acercamiento y de retirada (*retraction*) de la punta.

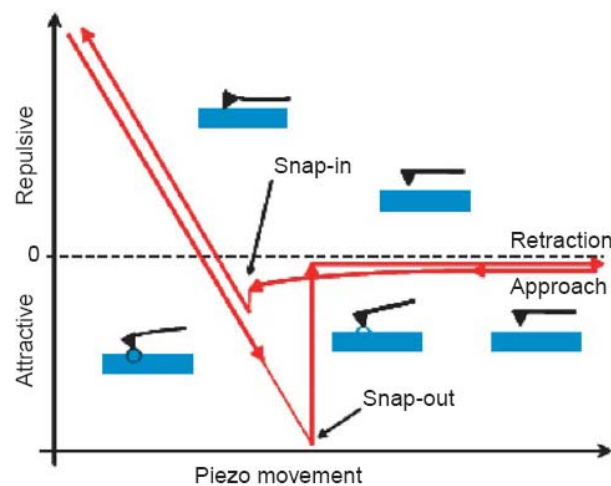


Fig. 2-13: Curva de Fuerzas típica en la que se expresa la fuerza respecto de la distancia entre punta y muestra (esta última determinada por el movimiento del tubo piezoeléctrico). Se muestra el proceso de acercamiento (*approach*) y alejamiento (*retraction*). En el régimen en que predominan las fuerzas atractivas (<0) las fuerzas de capilaridad introducen los mínimos señalados como "snap-in" y "snap-out" [100].

Una alternativa que evita estas dificultades es la oscilación de la micropalanca por encima de la muestra a una determinada frecuencia y amplitud de oscilación. Si la amplitud es suficientemente grande la micropalanca tiene la necesaria fuerza restauradora para evitar que la punta quede "atrapada" por las fuerzas de capilaridad. También permite disminuir otros problemas derivados de la fricción o de las fuerzas electrostáticas presentes sobretudo en muestras aislantes. Este es el llamado **modo dinámico** que requiere de flejes más rígidos con constantes de fuerza entre 10- 80 N/m y frecuencias de resonancia entre 100- 500 kHz, dependiendo de las características específicas de la muestra. La caracterización de muestras blandas y delicadas se realiza en modo dinámico y se evita así dañar la superficie. En la Fig. 2-14 donde se ilustra cómo la medida de topografía en uno u otro modo puede dar distintos resultados. Tener esto presente es importante a la hora de verificar que las imágenes obtenidas reflejan topografías reales y no artefactos de la medida. Por ello, resulta adecuado en ocasiones cambiar de un modo a otro para descartar efectos de adhesión, de punta dañada...etc. En nuestro caso particular se tratará con muestras de óxidos con nanoestructuras de pequeñas dimensiones y, a pesar de su robustez, la necesaria resolución indica que el modo dinámico es también más favorable: se evita el

desgaste de la punta y con ello la pérdida de resolución que en estructuras inferiores a 50 nm resulta crítica.

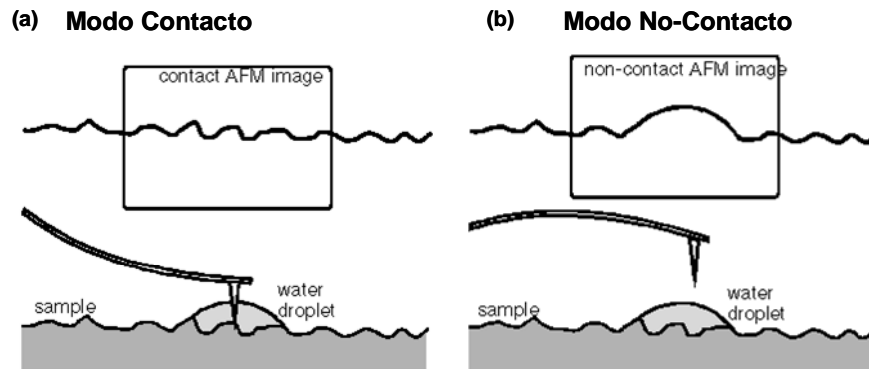


Fig. 2-14: (a) En el barrido en modo contacto la punta ha atravesado el líquido condensado en la superficie mientras que en el de no contacto (b) el AFM ha respetado la superficie de la capa líquida [101]. La distinta deflexión del fleje indica que este está sujeto a un régimen de fuerza repulsiva en (a) y atractiva en (b).

Dentro del modo dinámico se distingue entre **modo de contacto intermitente** (*tapping-mode*) y **modo de no contacto**. En el primero, la punta toca intermitentemente la muestra con su micropalanca oscilando a una frecuencia próxima a la de resonancia (que está determinada por las características mecánicas de la misma). La amplitud y fase de oscilación son analizadas por un amplificador *lock-in* y una u otra se emplean como señal de retroalimentación de modo que se registra la señal necesaria para mantenerlas constantes. Durante un ciclo de oscilación (amplitudes de en torno a 5- 50 nm) la punta estará sujeta a distintos regímenes de fuerza y cambiará la frecuencia de resonancia así como la amplitud y la fase que sirven de señal de retroalimentación. El modo *tapping* es utilizado en medidas en aire y también en medios líquidos y proporciona medidas de topografía con buena resolución. Las imágenes de fase (en el modo de amplitud constante) están a su vez relacionadas con la energía disipada en el contacto entre punta-muestra [102] y pueden dar distinto contraste según el distinto tipo de material.

El parámetro que limita la resolución en modo *tapping* es el factor de calidad Q relacionado con el amortiguamiento de la amplitud de la oscilación del fleje (a mayor amortiguamiento menor Q). La anchura de la curva de resonancia es inversamente proporcional a Q (ver Fig. 2-15) y cuanto más grande es su valor (10^2 - 10^3 en aire, 1- 5 en líquido) mayor es la sensibilidad de detección de las fuerzas y mejor es la resolución. En vacío, Q alcanza valores muy superiores (10^4 - 10^5) porque no hay aire que amortigüe la oscilación y se pueden así conseguir imágenes de alta resolución. Para valores tan altos de Q Albrecht y colaboradores [103] introdujeron un modo en el que el contraste que forma la imagen proviene del desplazamiento en frecuencias $\Delta f = f - f_0$, donde f_0 es la frecuencia de oscilación libre del fleje y f es el valor modificado por las interacciones punta-muestra cerca de la superficie.

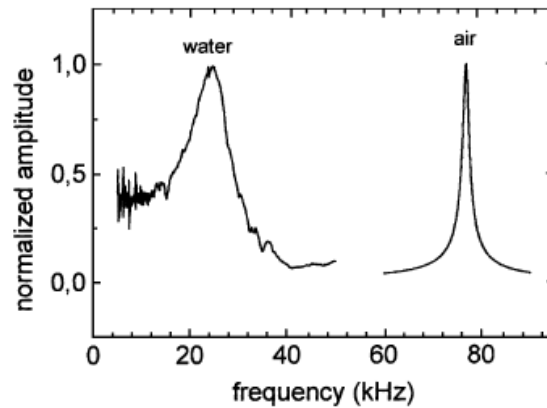


Fig. 2-15: Curvas de resonancia de una micropalanca oscilando en aire y en agua. Los valores de la constante de fuerza, el factor de calidad y la frecuencia de resonancia ($k=0,75$ N/M, $Q=60$ y $f_0=76,7$ kHz) varían apreciablemente en el caso de ambiente líquido: se produce el ensanchamiento del pico (Q baja a 3) y la disminución en un factor de 3 del valor de la frecuencia de resonancia f_0 [99].

El modo de no contacto se caracteriza por la vibración de la micropalanca igual que en *tapping* pero en esta ocasión la punta no llega a entrar en contacto con la muestra sino que permanece a una distancia de entre decenas y centenas de angstroms. En este rango actúan fuerzas atractivas entre punta y muestra siendo su magnitud muy pequeña ($\sim 10^{-12}$ N). Este modo de operar es adecuado en muestras blandas y también en aquellas en que se pretenda eliminar del todo los efectos de fricción y el posible daño o deformación de la superficie. Es igualmente empleado en experimentos en ultra alto vacío llegando a obtener resolución atómica como la de la imagen de la Fig. 2-16.

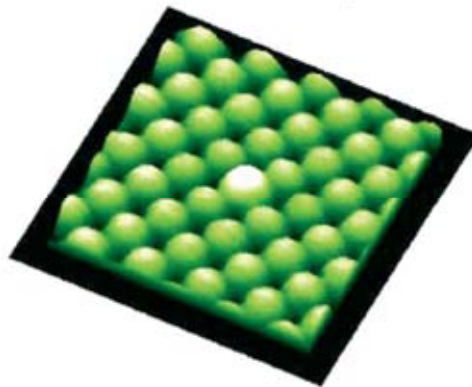


Fig. 2-16: Imagen en modo no contacto de una superficie de NiO(001). La distancia lateral entre átomos es de $4,17 \text{ \AA}$ [100].

2.2.2 Aplicación del AFM al trabajo experimental

En este trabajo se han utilizado tres AFMs distintos de tres diferentes casas: un microscopio Veeco 3100 situado en el Centro Nacional de Microelectrónica CNM-IMB-CSIC, un microscopio 5500 de Agilent Technologies situado en Matgas-AIE y uno de la casa Nanotec en el ICMAB-CSIC. Este último ha sido el empleado mayoritariamente para caracterizar las muestras y su manejo lo he hecho yo en calidad de usuario, llegando a familiarizarme con el manejo de un AFM y experimentando de primera mano las precauciones necesarias en las medidas y a la hora de interpretar los resultados.

El empleo de distintos microscopios (con frecuencia para medir incluso una misma muestra) ha puesto de manifiesto la importancia de la buena calibración de los instrumentos. Esto implica el ajuste de las señales recogidas en voltios por la electrónica a su correspondiente valor en longitud, que es la información tal y como se extrae de las imágenes obtenidas en la medida. El proceso de calibración se debe realizar periódicamente, cada pocos meses por lo general, según el uso al que esté sometido el equipo. Estas necesarias precauciones se tornan críticas en el rango nanométrico en que se sitúan las estructuras a analizar en nuestro caso (indentaciones e islas inferiores a 20 nm en profundidad y altura, respectivamente y nanoislas no superiores a 100 nm en tamaño lateral). Además, el uso de distintos software para el tratamiento y análisis de imágenes introduce en ocasiones factores de escala que hay que contemplar. Por lo general, he tratado primero las imágenes con el software de tratamiento de imágenes por defecto asociado a cada microscopio para después realizar las medidas específicas deseadas con el software más indicado en cada caso, tras comprobar la invariabilidad de los resultados de alturas y tamaños laterales en ambos.

Todos los microscopios mencionados constan de un **microscopio óptico** añadido a los componentes básicos explicados en párrafos anteriores. Este ha sido el requerimiento principal para poder localizar la zona indentada: las nanoindentaciones nanométricas, sólo observables con el AFM, se sitúan en un área delimitada por marcas microscópicas de indentación realizadas a fuerza muy grande (en torno a la máxima alcanzable por el equipo nanoindentador, 500 mN) y, por tanto, son visibles con el óptico. En el próximo Capítulo (apartado 3.2.1.2., Fig. 3.18) se explica el proceso de localización de las nanoindentaciones. Una vez hallada la zona indentada se procede al barrido de la misma para caracterizar las indentaciones y las nanoestructuras crecidas encima.

Los microscopios PicoScan y el de Nanotec permiten el barrido automatizado en un área de $80\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m}$ de modo que pueden establecerse las coordenadas deseadas dentro de la misma y el motor del piezoeléctrico mueve la muestra al punto programado. Los problemas usuales en este caso son la sensibilidad del piezoeléctrico a las derivas térmicas existentes en el ambiente lo que hace que la punta no se sitúe exactamente en el punto programado. Se ha añadido una retroalimentación extra (*close-loop*) para mitigar este efecto a costa de introducir algo más de ruido electrónico en la medida. Para barridos fuera de esta área de $80\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m}$ es necesario levantar lo suficiente la punta de la superficie y mover con tornillos micrométricos la posición del cantilever respecto de la muestra. Esto resulta en ocasiones complicado debido al rango limitado de los tornillos que no abarca toda la muestra (hay entonces que mover la muestra para que la punta se sitúe más cerca de la zona a estudiar y poder acceder después al punto concreto con los tornillos). La optimización del proceso de localización del área en cuestión ha sido uno de los puntos determinantes en las medidas de AFM realizadas en este trabajo. Una mejora sustancial en la efectividad de la búsqueda de las nanoindentaciones la ha supuesto el microscopio con posicionador automático Veeco ya mencionado. En él, el posicionamiento de la muestra respecto a la punta se hace mediante un motor que permite, tras fijar una referencia, moverse a cualquier coordenada de la muestra de $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ con gran precisión.

El proceso de medida se ha realizado en modo de **contacto intermitente** y en **aire**, empleando puntas de Silicio sobre flejes rectangulares también de Silicio con constante de fuerza $k \sim 40\text{ N/m}$ y frecuencias de resonancia $f_0 \sim 300/400\text{ kHz}$. El radio de la punta especificado por los fabricantes es inferior a 10 nm [104, 105]. Las muestras han sido sustratos monocristalinos de $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$ de óxidos con estructura de tipo perovskita SrTiO_3 y LaAlO_3 . Zonas no superiores a

100 μm \times 100 μm dentro de la muestra están nanoindentadas y, crecidas encima por métodos químicos, se hallan nanoestructuras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ (CGO) de dimensiones laterales no superiores 100 nm y alturas < 20 nm. Las medidas realizadas han proporcionado la topografía del área escaneada. También se han registrado las imágenes de fase y amplitud, de utilidad a la hora de valorar la calidad de la medida (la presencia o no de ruido, la adhesión de la punta, la ruptura de la punta...). Bajo el criterio por mí escogido, cuando no van acompañadas de una escala de colores, las zonas que se observan más claras corresponden a alturas mayores respecto a las más oscuras (ver Fig. 2-17).

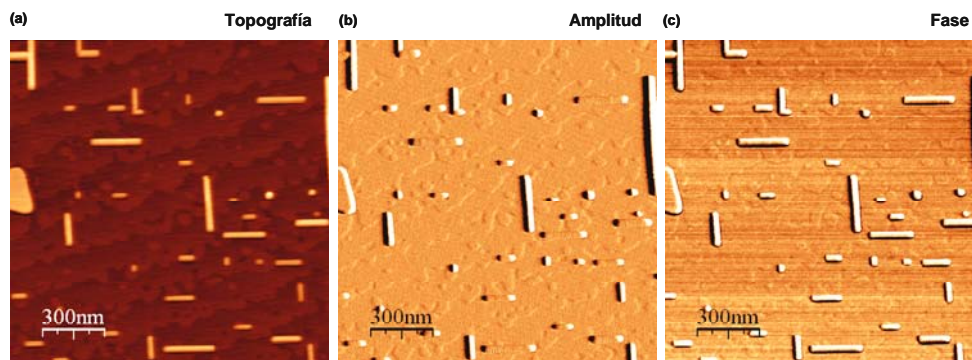


Fig. 2-17: Imágenes de 1,5 μm \times 1,5 μm en modo de contacto intermitente (y a amplitud constante) de nanoestructuras de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-y}$ sobre un sustrato monocristalino de LaAlO_3 que exhibe terrazas atómicamente planas. La imagen de Amplitud (b) representa el error de la retroalimentación en las zonas de cambio brusco de pendiente correspondiente a las islas. Los distintos materiales de isla y sustrato proporcionan el contraste de la imagen de fase en (c). La escala en z es de 12,4 nm (a).

Las mismas nanoislas sobre sustrato de LaAlO_3 (LAO) se muestran en la Fig. 2-18. En esta ocasión pareciera que algunas de las islas alargadas (indicadas con círculos blancos) tienen otras horizontales pegadas. Sin embargo, este es un efecto del barrido en que la punta no sigue bien la topografía abrupta que supone la isla, y es muy evidente en la imagen de fase que muestra contrastes muy acentuados allá donde no se está produciendo una buena medida. Para conseguir que la punta siga bien la superficie puede aumentarse la diferencia entre el valor de amplitud de oscilación del fleje cuando está lejos de la muestra y el de *set-point* que es el que la realimentación mantiene constante. Esto se traduce en que el fleje se aproxima más a la muestra y se perciben mejor las interacciones punta-muestra (se sigue mejor la superficie).

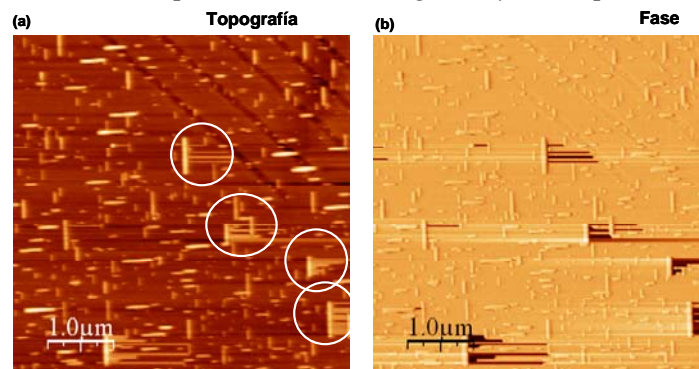


Fig. 2-18: Imágenes de topografía y fase de 5 μm \times 5 μm de nanoestructuras de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-y}$ sobre sustratos de LAO. (a) Varias de las nanoislas aparecen extendidas en la dirección del barrido del AFM. Este efecto, que falsea la imagen obtenida, se evidencia en el contraste oscuro de la medida de fase (b).

Antes de su caracterización por AFM, las muestras se someten a un baño de ultrasonidos en acetona primero y en metanol después para limpiarlas de impurezas. En ocasiones se han ex-

puesto también durante 20- 30 minutos a luz UV y ozono (UVO-Cleaner, Jetlight) con el objetivo de evitar en lo posible la capa de gases adsorbidos de la superficie que da lugar a la adhesión de la punta y a la consecuente disminución de la resolución. La limpieza de la muestra ha sido clave en todas las medidas de AFM: la presencia de suciedad de gran tamaño puede resultar en variaciones en topografía mayores de las que abarca el piezoeléctrico. Por la misma razón, el sustrato debe situarse en posición lo más horizontal posible para evitar cambios acentuados de pendiente durante el barrido. La suciedad de la muestra también puede interferir con la punta, engancharse a ella e ir arrastrándose a lo largo del barrido estropeando la calidad de la imagen de topografía.

La punta del AFM es la parte más delicada del aparato. Primero, su tamaño tan pequeño hace que sea fácil romperla mientras se manipula para poner y sacarla del cabezal. Segundo, cualquier suciedad que se adhiera a ella interferirá en la medida por pequeña que sea ya que en el AFM se obtienen imágenes de cosas tan pequeñas como nanómetros. Finalmente, el aproximar y alejar punta y muestra tras cambiar alguna de las dos y el apretar más o menos para obtener un barrido óptimo aumentan el riesgo de estrellar la punta contra la muestra.

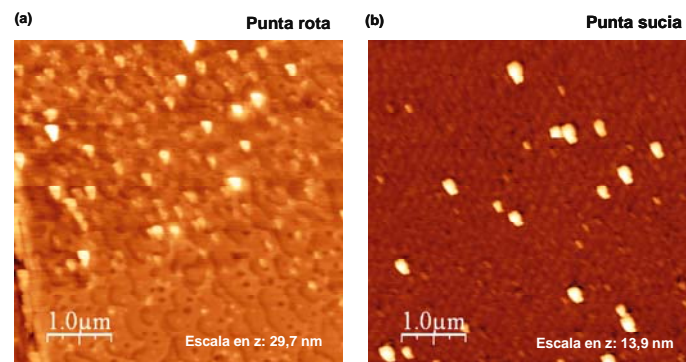


Fig. 2-19: Imágenes de topografía en modo de contacto intermitente. (a) El barrido comenzó desde abajo mostrando una zona en la que se distinguen los escalones algo irregulares del sustrato de SrTiO_3 . A medida que avanza el escaneo, en cambio, la punta se astilla y la imagen pierde toda resolución: tan sólo se aprecian unos triángulos cuya forma, idéntica, es indicativa de que la punta está rota y de que lo que observamos es o bien la punta astillada o alguna suciedad adherida a esta. En (b) se distingue un fondo periódico asociable a escalones del sustrato y unas partículas grandes (~ 500 nm de tamaño lateral) encima. Sin embargo, la morfología exactamente idéntica que estas “islas” presentan indica que la punta tiene algo enganchado de modo que a cada particulita real presente en la muestra está dándole la forma de la suciedad adherida.

En la Fig. 2-20 se muestra la evidente diferencia entre dos medidas de la misma zona con una punta rota y con otra en buenas condiciones. Se presenta en ellas una matriz de indentaciones (en negro) en cuyos bordes se sitúan nanoislas de CGO (en blanco). La presencia de islas se advierte en la imagen (a) pero la forma de todas es la misma debido a que la punta está astillada y sus dimensiones están sobreestimadas por el mismo motivo. Además, no puede observarse la nanoindentación debajo de las islas. En la imagen (b) se distingue mucho mejor la forma individual de cada isla y también la nanoindentación. Es un hecho a destacar que, a pesar de la punta astillada en la imagen (a), un zoom de la zona de sustrato sin islas presenta las terrazas típicas del sustrato. Es decir, podemos tener la punta rota y aún así observar un sustrato mientras que las nanoislas, al ser tan pequeñas, ponen enseguida de manifiesto cualquier defecto de la punta. Todo lo comentado hace que sea muy importante estar seguros de que lo observado es lo que realmente tenemos antes de atribuir medidas y morfologías falsas derivadas de errores en la medida.

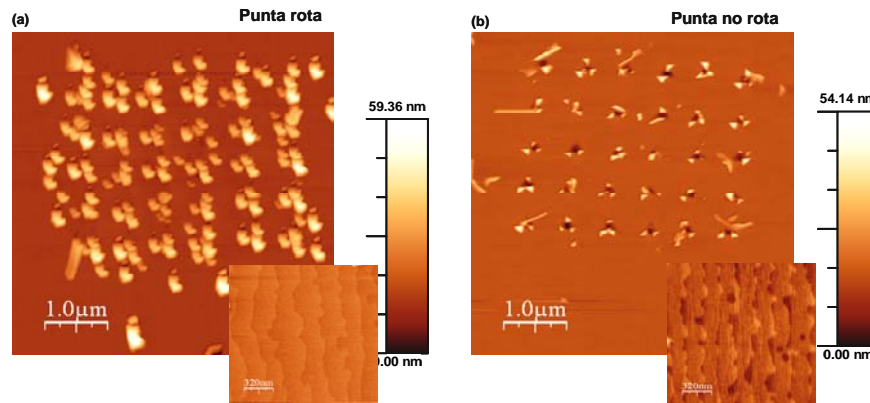


Fig. 2-20: Imágenes de topografía de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de una zona nanoindentada y con nanoislas. En (a) las islas reflejan la forma de la punta astillada mientras que en (b) se distinguen las diversas morfologías y también las nanoindentaciones bajo las islas. En los recuadros de menor tamaño se evidencia la presencia de terrazas del sustrato en ambas imágenes.

Las reducidas dimensiones de las nanoislas que se quieren caracterizar en este trabajo son directamente responsables de que las medidas de ellas obtenidas estén en muchos casos sobreestimadas. A pesar de que la punta del microscopio sea nueva y esté en buenas condiciones existe el efecto de **convolución de la punta con la muestra** que es inevitable. Si los tamaños de los relieves a caracterizar son del orden del radio de la punta o inferiores esta no puede seguir la topografía real y en la imagen obtenida se introduce el efecto de la punta sobreestimando las dimensiones. Este fenómeno se ilustra en la Fig. 2-21 donde se indica que según el tamaño relativo entre punta e isla, la topografía medida se aproximará más o menos a la real.

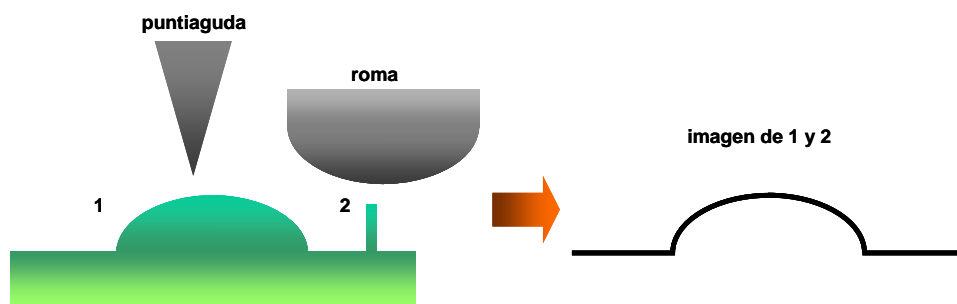


Fig. 2-21: Dos topografías diferentes pueden dar una imagen similar si existe convolución punta- muestra. En el caso de una punta aguda respecto del relieve barrido (1) la imagen refleja la topografía real; no así en el caso de que la punta sea mucho más ancha que el relieve (2) a determinar.

La necesidad de puntas muy agudas es, por tanto, imprescindible a la hora de obtener medidas fiables de las dimensiones. En cualquier caso, hay que tener en mente la posible sobreestimación de los tamaños que de nanoestructuras estemos dando. Este es el caso cuando decimos que las nanoislas de CGO obtenidas en la Fig. 2-22 tienen diámetros de entorno a 40 nm. Resultados inequívocos de estos valores pueden lograrse, por ejemplo, localmente, con medidas de alta resolución con microscopía electrónica de transmisión (TEM).

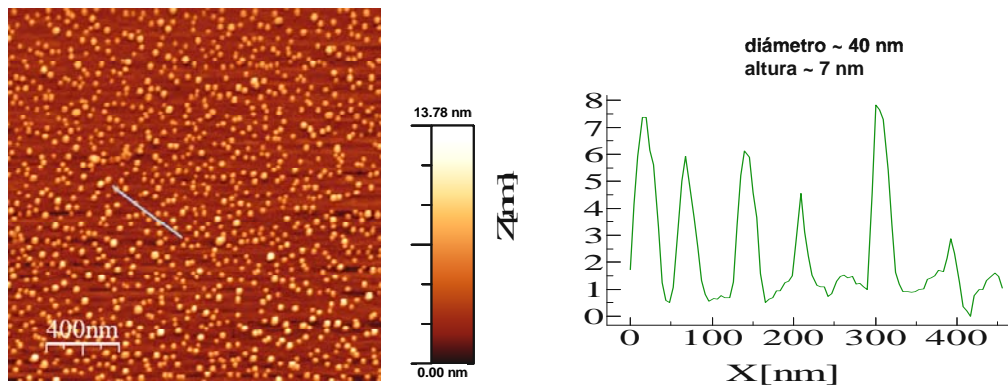


Fig. 2-22: Imagen de topografía de AFM en modo de contacto intermitente de nanoislas de CGO sobre sustrato de LAO. La alta densidad de islas y su dimensión lateral reducida (~ 40 nm) hace difícil resolverlas. Por ello, es de esperar que el tamaño esté sobreestimado por el efecto de convolución punta- muestra.

CAPÍTULO 3

MODIFICACIÓN MECÁNICA DE LOS SUSTRATOS:

Nanoindentación sobre SrTiO_3 y LaAlO_3

En este capítulo se describe el proceso de nanoindentar los sustratos monocristalinos de SrTiO_3 (STO) y LaAlO_3 (LAO). Describiré inicialmente las características principales de estos materiales y el acondicionamiento de su superficie antes y después de la nanoindentación. Se analizará después en detalle el proceso de nanoindentación con el objeto de determinar las condiciones óptimas de trabajo y se hará énfasis en algunas de las precauciones experimentales que han de tomarse.

3.1 El SrTiO_3 y el LaAlO_3

3.1.1 Factores para la elección del sustrato

El control de la estructura cristalográfica y de las propiedades de los sustratos es un factor vital en el campo del crecimiento tanto de películas delgadas como de estructuras tridimensionales. De este modo, para la selección acertada del sustrato deberán tenerse en cuenta una serie de factores [106]. Independientemente de que se pretenda un crecimiento epitaxial o no, aspectos como la compatibilidad química entre capa y sustrato, la similitud de coeficientes de expansión térmica, la calidad de la superficie y del material masivo en lo que a defectos se refiere, así como un protocolo que garantice la limpieza del sustrato son fundamentales a la hora de hacer la elección. La terminación química del sustrato es también un factor que influirá en las características de su superficie y esto, a su vez, lo hará en el crecimiento posterior de la película o de las

islas. Por lo general, una superficie con una única terminación se presenta como la más adecuada en lo que a morfología y epitaxia de la capa se refiere.

En nuestro caso hemos estudiado el sistema heteroepitaxial de nanoislas de CeO_2 (con estructura de tipo fluorita) crecidas sobre los sustratos de tipo perovskita STO y LAO. El moderado desacoplo entre las redes cristalinas así como las características de interés del CeO_2 , que se subrayan en el Capítulo 4, además de la experiencia del grupo en tales compuestos, constituyen las razones de la elección de estos sustratos. Un factor que añade interés adicional es el hecho de que el CeO_2 crece sometido a una deformación compresiva en el caso del LAO y extensiva en el del STO.

3.1.2 Los sustratos de tipo perovskita

Las perovskitas constituyen una familia de materiales que puede exhibir propiedades físicas de gran interés como la superconductividad, la ferroelectricidad, la conductividad iónica, la magnetoresistencia colosal o propiedades dieléctricas adecuadas para su aplicación en microelectrónica, entre otras [40]. Muchos compuestos con fórmula ABO_3 (con A y B cationes y O oxígeno) adoptan esta estructura que puede aparecer bajo forma cúbica (Fig. 3-1) o bien presentar cierta distorsión dando lugar a variantes como las fases ortorrómbica y tetragonal.

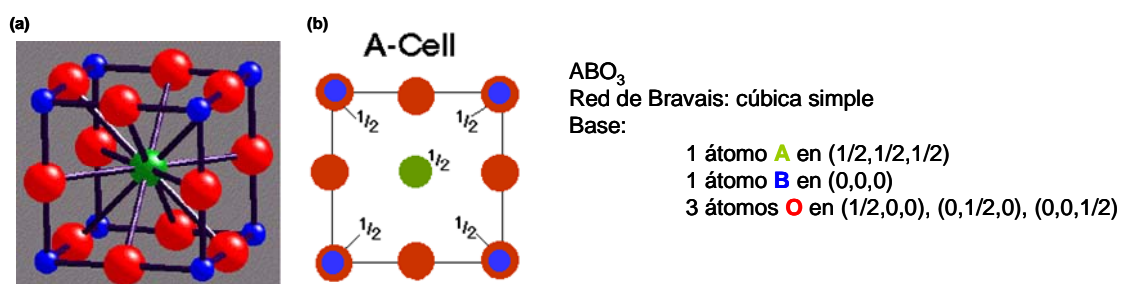


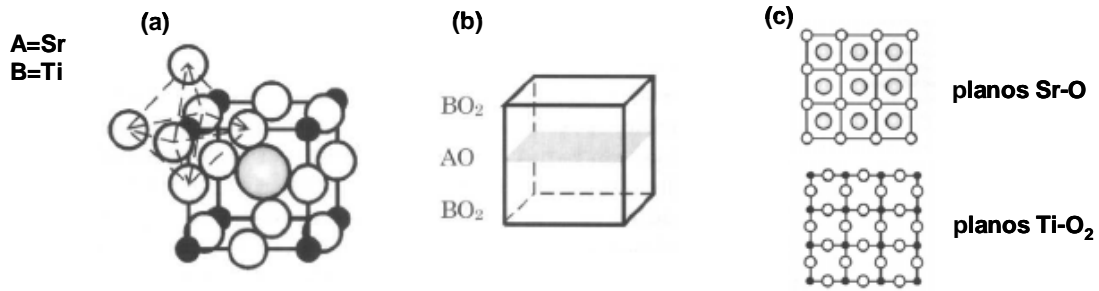
Fig. 3-1: Esquemas en perspectiva (a) y desde arriba (b) de la disposición de los átomos en una estructura de tipo perovskita.

A lo largo de uno de sus ejes principales, la estructura se compone de una secuencia de planos alternativos de A-O y B-O₂. Una superficie z de perovskita puede por tanto terminar en uno de estos dos planos o en la mezcla de ambos, dependiendo de la energía superficial y de las condiciones de recocido² etc.

3.1.2.1 SrTiO_3 (STO)

El STO, de estructura perovskita ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$), es un material ampliamente utilizado en el crecimiento epitaxial de películas delgadas de otros materiales óxidos además de poseer interés por exhibir piezoelectricidad y superconductividad a muy bajas temperaturas y una constante dieléctrica muy elevada ($\epsilon \sim 227$ a 25°C) [106, 107].

² Emplearé recocido y tratamiento térmico indistintamente para referirme a un proceso a elevada temperatura al que es sometido un material bajo condiciones diversas de atmósfera, presión...etc.



La necesidad de controlar la terminación superficial del STO para la mejora del crecimiento epitaxial ha impulsado el desarrollo de diversos tratamientos de sustratos. Para ello son empleadas técnicas como el recocido en atmósfera de O₂, la limpieza mediante haces de iones o los ataques químicos para mejorar la homogeneidad de la superficie. Algunos de estos se comentan escuetamente en el apartado 3.1.2.3 donde también se discuten los resultados obtenidos a lo largo del trabajo experimental.

En el presente trabajo se han utilizado sustratos de STO de 5 mm x 5 mm x 0,5 mm de la casa Crystec cortados y pulidos según la dirección (001).

3.1.2.2 LaAlO_3 (LAO)

El LAO tiene a altas temperaturas una estructura cúbica de tipo perovskita pero padece una transición de fase de segundo orden a temperatura $T_c \approx 500^\circ\text{C}$ que conlleva el cambio a una romboédrica de parámetros $a=b=c=5,3547 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=60,113^\circ$, sin cambio de volumen asociado [108-110]. Más convenientemente, se toma en su lugar la celda pseudocúbica con $a_{\text{LAO}}=3,79 \text{ \AA}$ y $\alpha=90,096^\circ$. Esta distorsión de la red en la transición de cúbica a romboédrica resulta en una deformación que se relaja mediante la aparición de los llamados planos de macla que en el LAO los forman las familias {100} y {011}. Los planos de macla constituyen una topografía superficial no llana sino de aspecto de “diente de sierra” donde las anchuras de los dominios rondan los 5 μm y el relieve en z los 4,5 nm (ver Fig. 3-3). Además, el cortar y pulir la superficie del cristal crecido y someterlo después a un recocido y posterior enfriamiento hace que “huellas” de planos de macla anteriores se superpongan a los nuevos generados (ver Fig. 3-4).

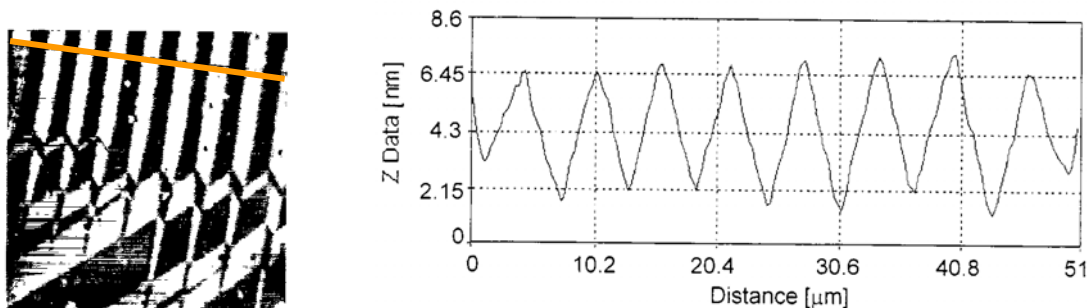


Fig. 3-3: Imagen de AFM de 50 μm x 50 μm de planos de macla (100) en el LAO y su correspondiente perfil transversal [108].

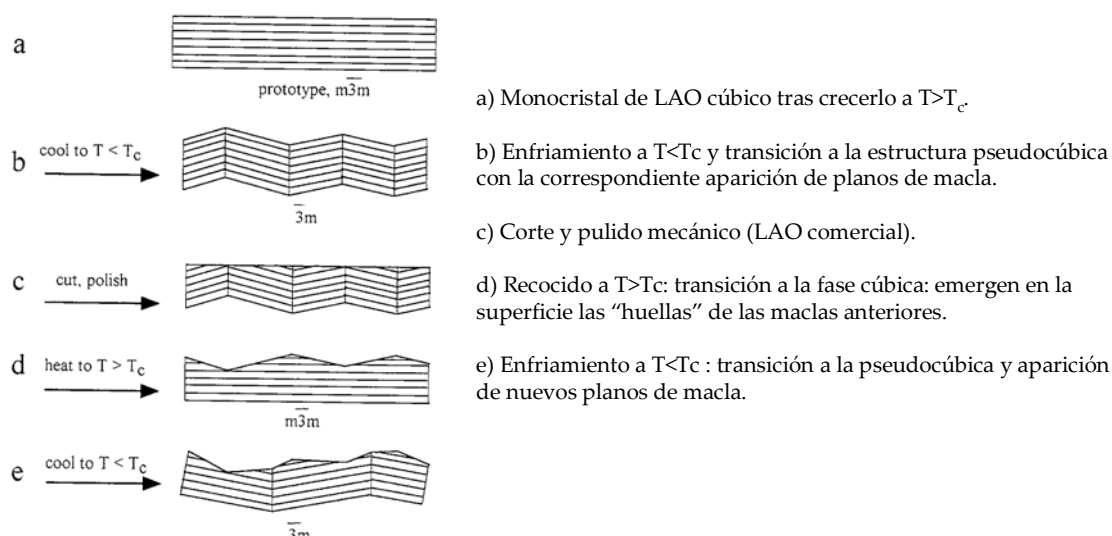


Fig. 3-4: Aparición de los planos de macla tras sucesivos tratamientos térmicos por encima y por debajo de la T_c .

Los sustratos de LAO empleados han sido de la casa *Crystec*, de dimensiones de 5 mm x 5 mm x 0,5 mm y cortados y pulidos según el plano (001).

3.1.2.3 Acondicionamiento superficial de los sustratos

Las superficies de los sustratos STO y LAO son la base de mi trabajo puesto que la nanoindentación se produce directamente sobre éstos. Además, el crecimiento epitaxial posterior de las nanoislas de óxido de cerio dependerá también de la naturaleza de la intercara en esta heteroepitaxia. Se hace por ello indispensable conocer las características de los sustratos de partida así como partir de superficies con morfologías y composiciones controladas.

Conseguir estos objetivos es un fin común en el campo de trabajo de crecimiento de óxidos heteroepitaxiales para lo cual se someten los sustratos a distintos tratamientos con los que lograr que sus superficies se reordenen (bien a través de la difusión como de la desorción de átomos) y se liberen de contaminantes. Tras los tratamientos, los monocristales con orientación {001} se disponen formando terrazas atómicamente planas separadas por escalones de altura la celda unidad o un múltiplo entero de esta (na) o bien la mitad de esta ($((n+1/2)a)$), en el caso de estar presentes las dos terminaciones. La formación de escalones se debe a la desviación inevitable respecto al plano (001) en el momento de hacer el corte. Esta desviación o *misct* se mide en ángulos θ con valores dentro de un rango especificado por el fabricante y que son inferiores a $0,2^\circ$.

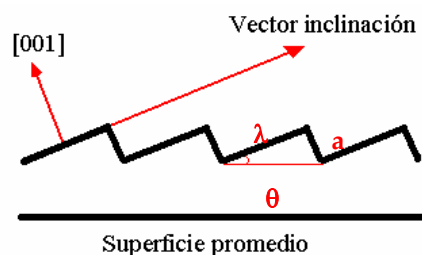


Fig. 3-5: Esquema que representa la superficie (001) del sustrato con las terrazas y escalones generados a partir del ángulo de corte θ .

La relación entre la anchura λ de la terraza y la altura a del escalón es la que nos da el valor de *misct*,

$$\tan \theta = \frac{a}{\lambda} \quad \text{Ec. 3-1}$$

de donde se deduce que sustratos con menor *misct* se reconstruirán formando terrazas más anchas.

En el caso del STO, Kawasaki y colaboradores fueron de los primeros en desarrollar un método para atacar con solución ácida de pHs variables la terminación más básica, la de Sr-O y conseguir de este modo una superficie con escalones atómicamente planos y una única terminación [111]. Una menor dependencia respecto del pH del ataque la consiguieron Koster y colaboradores [112]. En su artículo se describe un método que se basa en que la terminación Sr-O reacciona con el CO₂ y el H₂O a temperatura ambiente dando lugar a compuestos como el SrCO₃ y el Sr(OH)₂, respectivamente. Este último hidróxido se disuelve en soluciones ácidas de manera que bañando el STO en H₂O y tras un ataque químico es posible seleccionar la terminación más estable de Ti-O₂.

En la Fig. 3-6 se muestran dos imágenes de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) de sustratos STO(001) y LAO(001) tal y como se reciben del proveedor. Se pueden intuir en ambos casos las terrazas derivadas del ángulo de corte pero no son estructuras nítidas bien definidas. Para conseguir estas terrazas limpiamos primero los sustratos en un baño de ultrasonidos de acetona y después metanol para eliminar las impurezas apolares y polares, respectivamente. A continuación, se introducen los sustratos en capsulitas de alúmina dentro de un tubo de cuarzo y se efectúa el tratamiento térmico en un horno tubular. El proceso viene esquematizado en la Fig. 3-7 y se describe en la literatura como efectivo para generar escalones en el STO con terminación mayoritaria de Sr-O [113]. Me referiré a él como **tratamiento estándar**. Se aplicó con éxito el mismo procedimiento con el objetivo de generar escalones en los sustratos de LAO para los que no existe en la bibliografía un tratamiento específico.

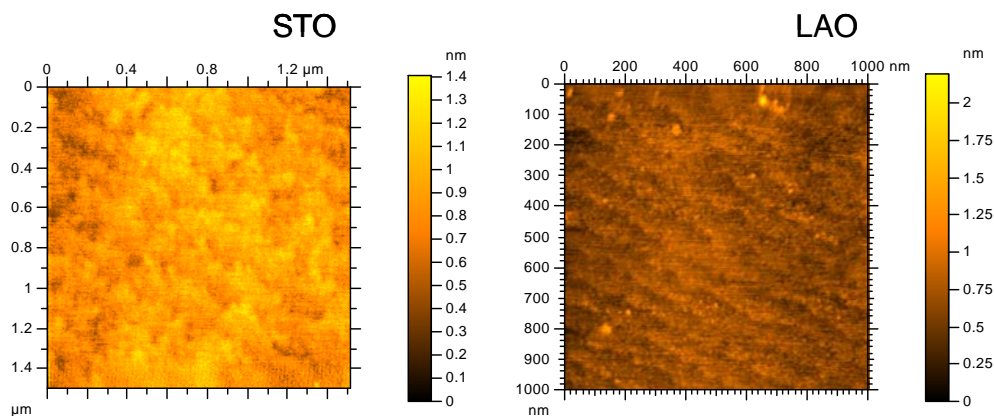


Fig. 3-6: Imágenes de topografía de AFM de dos sustratos, STO(001) y LAO(001) tal y como se reciben del proveedor.

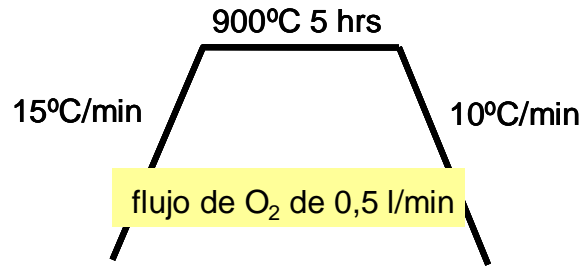


Fig. 3-7: Tratamiento térmico efectuado para limpiar y reconstruir la superficie de los sustratos de STO y LAO. El flujo de O₂ viene determinado por un regulador de flujo másico.

Estudio de la superficie tras el tratamiento térmico

La Fig. 3-8 muestra imágenes de topografía de AFM de áreas de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de cuatro sustratos de STO diferentes sometidos al tratamiento estándar que he descrito. En todos los casos se distinguen las terrazas mejor que antes de someter las muestras al recocido. Advertimos la gran variedad de morfologías posibles, desde terrazas muy estrechas y bien delimitadas de en torno a 50 nm hasta otras cien veces más anchas que presentan agujeros y contornos rugosos. Tal y como se desprende de la Ec. 3-1 (donde λ es la extensión lateral) una terraza más extensa implica un menor ángulo de desvío en el corte. El hecho de que los escalones más anchos no estén bien formados sugiere que la temperatura de recocido no es lo bastante elevada para que se produzca su reconstrucción, o, de modo equivalente, que el tiempo de tratamiento es demasiado corto como para permitir la difusión de los átomos a lo largo de terrazas tan amplias.

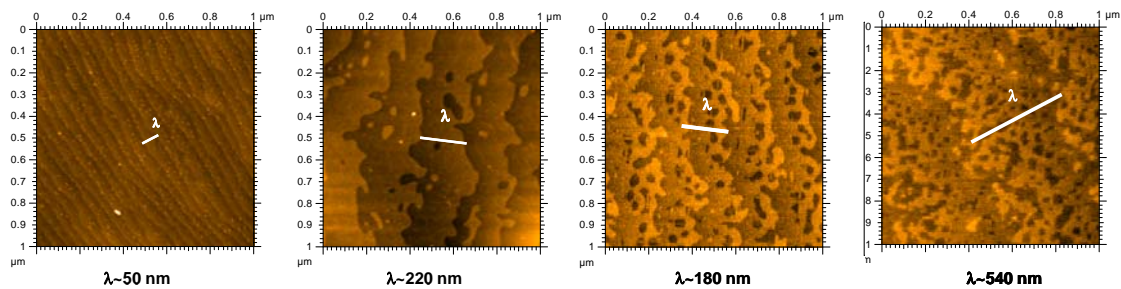


Fig. 3-8: Imágenes de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ de topografía de AFM de cuatro sustratos de STO diferentes sometidos al mismo tratamiento de acondicionamiento superficial. La escala en z es del orden de 2 nm en todos los casos.

Para medir la altura a del escalón igualamos en altura los puntos dentro de una misma terraza mediante el programa de tratamiento de imágenes y obtenemos un perfil en forma de escalera como el de la Fig. 3-9 (c). En algunos de los sustratos de la Fig. 3-8 obtuvimos diferencias en alturas de $(n+1/2)a$, con a la celda unidad, indicativo de la convivencia de las dos terminaciones, Sr-O y Ti-O₂, en el mismo sustrato. Con la intención de conseguir superficies de una única terminación y contornos mejor definidos sometimos los sustratos STO (001) al ataque químico descrito por Koster y colaboradores [112] previo al recocido en el horno. Tras limpiar los sustratos en agua miliQ en un baño de ultrasonidos durante tres minutos se sumergen 30 segundos en una solución tampón de fluoruro de amonio/ácido fluorhídrico (pH=6,5, Sigma Aldrich) y se limpian después los restos de ácido con un poco más de agua miliQ. Este ácido ataca el Sr(OH)₂ formado por la reacción de la terminación Sr-O con el agua y deja únicamente la terminación Ti-O₂. Durante el recocido a altas temperaturas se permite que el sustrato se reconstruya y forme terrazas bien definidas.

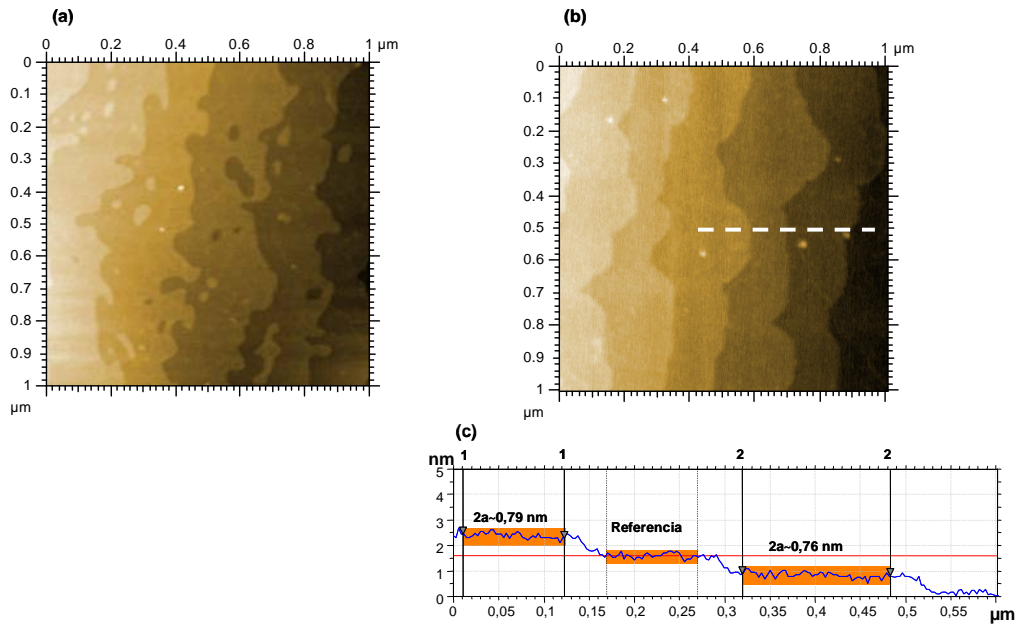


Fig. 3-9: (a) Imagen de topografía de AFM de un sustrato de STO tras el tratamiento estándar y (b) tras someterlo al ataque químico y posterior recocido. Después del segundo tratamiento se consigue homogeneizar la superficie. El perfil en (c) muestra la altura del escalón, del orden de dos celdas unidad para este caso. La barra naranja indica que se toma el promedio de todos los valores que esta comprende.

Una de las ventajas de la terminación TiO_2 es su estabilidad porque no reacciona con la humedad ambiental y, en consecuencia, no se degrada al estar el sustrato almacenado en aire [113]. Sin embargo, una importante objeción al tratamiento con ácido han sido los agujeros formados en el sustrato (Fig. 3-10) que no hemos conseguido evitar a pesar de reducir el tiempo de ataque al mínimo posible (desde un máximo de 1 minuto de ataque hasta sólo bañar el sustrato e inmediatamente sacarlo). La aparición de estos huecos nanométricos tiene lugar en regiones del monocristal donde hay una gran densidad de defectos y podría también indicar zonas con exceso de Sr-O que reaccionan preferentemente con el ácido. Debido a este inconveniente, en los experimentos de nanoindentación se han empleado sustratos de STO sometidos a recocidos estándar sin el ataque químico previo.

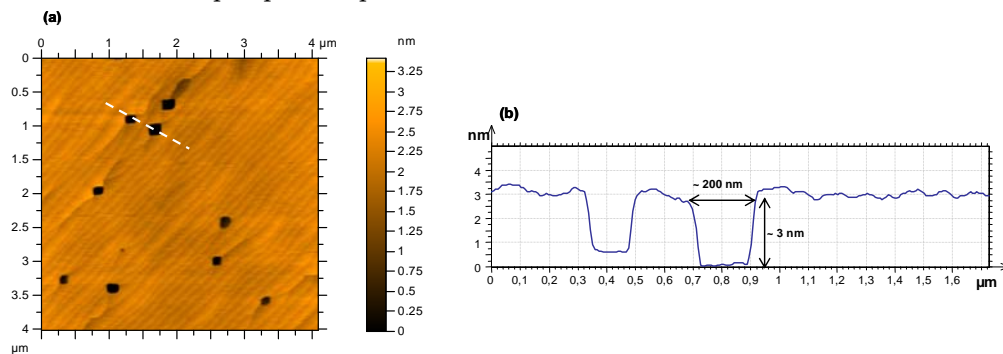


Fig. 3-10: (a) Imagen de AFM de un sustrato de STO distinto del mostrado en la Fig. 3-9 tras el ataque químico y posterior tratamiento térmico. En (b), perfil de dos de los agujeros que se abren en la superficie del sustrato. Obsérvese su geometría cuadrada, reflejo de la estructura cúbica del STO. Los escalones formados tienen la altura de la celda unidad.

El tratamiento térmico estándar sobre los sustratos monocristalinos de $\text{LAO}(001)$ resulta igualmente en la formación de terrazas atómicamente planas. De hecho, la experiencia con multitud

de sustratos de este material indica que este tratamiento es suficiente para generar escalones bien definidos en la gran mayoría de los casos y no encontramos la variedad de morfologías que mostré en el caso del STO(001). En el LAO(001) los planos La-O y Al-O₃ no tienen carga neutra sino positiva y negativa, respectivamente, y existen estudios que apuntan a una u otra terminación según la temperatura y la atmósfera del tratamiento térmico [114-118]. En la mayoría de los estudios existentes los tratamientos en temperatura se llevan a cabo en ultra alto vacío lo que parece favorecer que a altas temperaturas predomine la terminación menos rica en oxígeno La-O³ [117]. Una de las incógnitas que nos planteamos es la naturaleza de la terminación en el caso nuestro concreto de tratamiento a altas temperaturas bajo atmósfera oxidante. En la imagen tridimensional de 10 μm x 10 μm de la Fig. 3-11 se aprecian los planos de macla que caracterizan la superficie del LAO y en la imagen (b), de mayor resolución, las terrazas bien formadas.

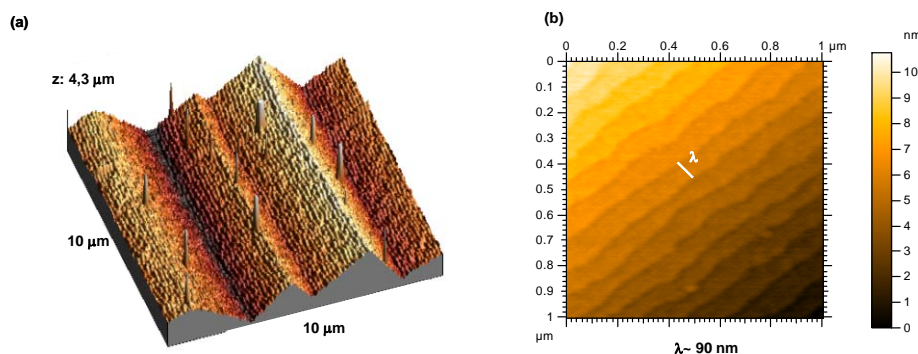


Fig. 3-11: (a) Planos de macla en un sustrato de LAO después del tratamiento térmico. Las islas que se observan son suciedad arbitraria. (b) Detalle de los escalones. La anchura de las terrazas es de 90 nm aproximadamente y la altura es tres veces la celda unidad del LAO.

3.2 Nanoindentación sobre STO(001) y LAO(001)

Como expliqué en el Capítulo 2 y se expone en el Apéndice B, la nanoindentación se emplea de forma rutinaria para caracterizar las propiedades mecánicas de volúmenes nanométricos de material. En nuestro caso particular nos interesa la capacidad de esta técnica de generar con gran precisión y control fuerzas tan pequeñas como los nanonewton y desplazamientos del orden del nanómetro ya que la hemos utilizado para la deformación mecánica de los sustratos de STO(001) y LAO(001). Para ello se han empleado tanto el modo de nanoindentación como el de rayado (*scratch*).

Tras efectuar sobre ellos el tratamiento estándar descrito, se estudió el comportamiento del STO(001) y del LAO(001) sometidos a distintas cargas aplicadas en los dos modos de operación de rayado e indentación. El objetivo era provocar deformaciones localizadas y controladas que no causaran fractura en el material y que tuvieran una profundidad típica inferior a 20 nanómetros porque las dimensiones de las nanoislas sobre las que se pretende influir son de este orden. Veremos cómo nuestros requerimientos exigen bajar a valores muy pequeños de fuerzas aplicadas que implican un severo control de las condiciones experimentales de la nanoindentación y las dificultades derivadas de esto.

³El ratio metal/oxígeno es distinto para la terminación Al-O₂ ([Al]/[O] = 1/2) y La-O ([La]/[O] = 1/1). Se dice que la terminada en Al es rica en oxígeno.

3.2.1 Nanoindentación sobre STO(001)

3.2.1.1 Modo de Rayado

Estudios de nanoindentación con puntas *Berkovich* sobre sustratos semiconductores como el-GaAs (001) dan valores de entre 100 y 500 μN de carga para generar deformaciones con profundidades inferiores a 50 nm [75]. Como no existen datos en la literatura relativos a sustratos monocristalinos de STO y LAO y considerando la mayor dureza de nuestros materiales [119, 120], se optó por comenzar estudiando su respuesta a cargas en el rango del milinewton. En la Fig. 3-12 mostramos una imagen de topografía de AFM de líneas realizadas en el modo de rayado, de 10 μm de longitud a 5 mN y 2 mN de carga aplicada. Como se aprecia también en el perfil, el material residual generado a partir de rayar mecánicamente la superficie es tal que apenas se distinguen los surcos realizados.

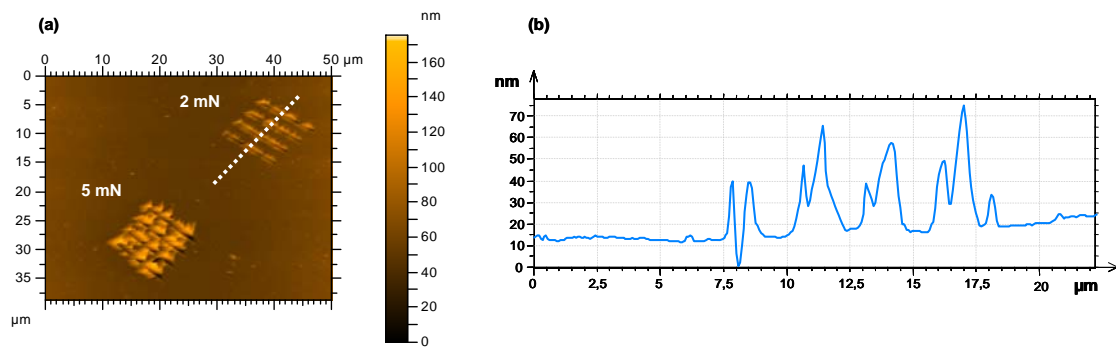
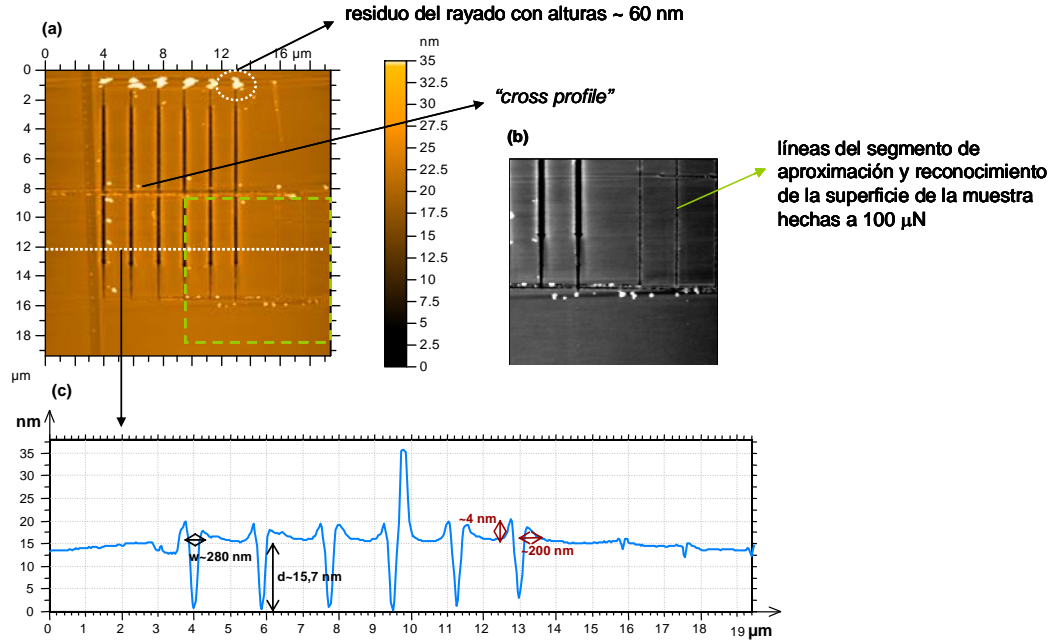
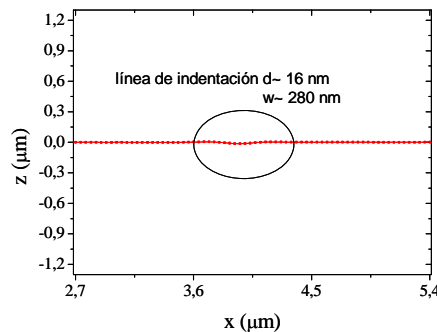


Fig. 3-12: (a) Imagen de microscopía de fuerzas de dos matrices de cuatro líneas cada una realizadas con fuerzas aplicadas de 5 y 2 mN. (b) En el perfil sobre la de menor fuerza se aprecia la cantidad de material levantado, del orden de decenas de nanómetros, ocultando prácticamente los surcos generados.

Estos resultados nos llevaron a utilizar cargas inferiores a 1 mN. El resultado a 0,5 mN de fuerza aplicada se expone en la Fig. 3-13. Efectivamente, las líneas aparecen mucho más limpias y bien delimitadas y el perfil adjunto muestra que las profundidades que se alcanzan están en el orden deseado, inferior a 20 nm ($d \sim 15$ nm, $w \sim 280$ nm). Aún y todo, existen ciertos detalles en el proceso de rayado que se han querido corregir y eliminar: por ejemplo, la línea transversal que atraviesa la matriz de líneas a mitad de altura es un perfil transversal (*cross profile*) que el nanoindentador realiza cuando termina el proceso de rayado, con el objeto de medir los surcos hechos y obtener unos valores fiables de estos. Este chequeo tiene lugar en procesos rutinarios de *Scratch* o rayado y se emplea para luego extraer las propiedades de desgaste del material. No es este nuestro objetivo por lo que decidimos eliminar este segmento del proceso y evitar así la marca residual añadida a nuestras líneas. Por otro lado, en la esquina derecha de la imagen de AFM observamos una cuadrícula formada por líneas muy finas de indentación, que apenas se distinguen. Estas son el resultado de arrastrar la punta *Berkovich* por la superficie durante el estadio de aproximación de la punta a la superficie previo al proceso de indentación (ver apartado 2.1.2). El objetivo de este segmento del proceso es medir los cambios en el desplazamiento con el tiempo (dh/dt) aplicando una carga muy pequeña y constante y estimar así la rugosidad de la superficie. Como queremos evitar morfologías adicionales que interfieran con nuestro patrón y como no es posible suprimir este fragmento del rayado se redujo en lo posible el valor de la carga a la que se realiza y se programó para que se produjera lo suficientemente alejado de la matriz principal de líneas.



La interpretación inmediata del perfil que se muestra sobre estas líneas sería la de zanjas profundas y estrechas donde incluso parece difícil descartar la convolución punta-muestra del microscopio de fuerzas que pudiera ser la responsable de la forma triangular topográfica observada. En cambio, sólo es necesario reparar en las distintas escalas en el eje de las z (nanómetros) y en el eje horizontal (micras) para comprender que las zanjas son en realidad valles muy suaves del orden de veinte veces más anchos que profundos ($w/d \sim 18$ en los surcos concretos de la figura). Para visualizar esto con mayor claridad se representa en la Fig. 3-14 la segunda zanja de las que observamos en el perfil de la Fig. 3-13 pero equiparando la escala en z y en x . Que las deformaciones presenten esta forma es comprensible porque una punta *Berkovich*, aunque puntiaguda y afilada en el rango de penetraciones de 100 nm, se asemeja a una punta esférica a profundidades tan pequeñas.



En el Capítulo 2 en que se describe la técnica de nanoindentación se introdujo el concepto de apilamiento que ahora veremos en el contexto aplicado de nuestras muestras y experimentos. En el perfil de la Fig. 3-13 y en su correspondiente epígrafe se indica su presencia para el caso de cargas aplicadas de 0,5 mN. En principio, esta deformación del material por encima del nivel de superficie del sustrato es un efecto que queremos evitar. Nuestro objetivo es generar deformaciones que supongan cambios de morfología en las zonas concretas donde se generan las zanjas. Además, el apilamiento es material cuya naturaleza cristalina desconocemos y que puede resultar una barrera física importante a los procesos de difusión y coalescencia de las nanoestructuras que posteriormente creceremos sobre las nanoindentaciones.

Sucesivos tratamientos térmicos de la misma muestra demostraron que el apilamiento no desaparece a altas temperaturas; a lo sumo varía ligeramente su morfología y se compacta más. Se optó entonces por disminuir aún más la fuerza aplicada ya que, gracias a las no intencionadas líneas del segmento de aproximación (Fig. 3-13), se había observado que se podía bajar la carga a 0,1 mN y seguir observando las líneas. La Fig. 3-15 presenta precisamente la matriz de líneas programada a 0,1 mN de carga y habiendo ya corregido los detalles del proceso mencionados antes. Los triángulos que se observan cerca del final de la línea indentada corresponden a la forma geométrica de la punta Berkovich y son posiciones donde la punta penetró a más carga que 0,1 mN y corresponden al segmento de espera en que el sistema mide la deriva térmica existente. En experimentos posteriores se logró evitar al máximo esta marca ajustando parámetros. El perfil de dos de los surcos en la imagen (b) muestra que se ha conseguido reducir significativamente el apilamiento a los lados siendo el rango de penetración de $d \sim 3 \pm 1$ nm. Además, se reduce visiblemente la cantidad de material levantado en forma de suciedad y queda también patente la presencia de las terrazas atómicamente planas entre las líneas de indentación. Esto indica que no se genera fractura en el entorno de los surcos.

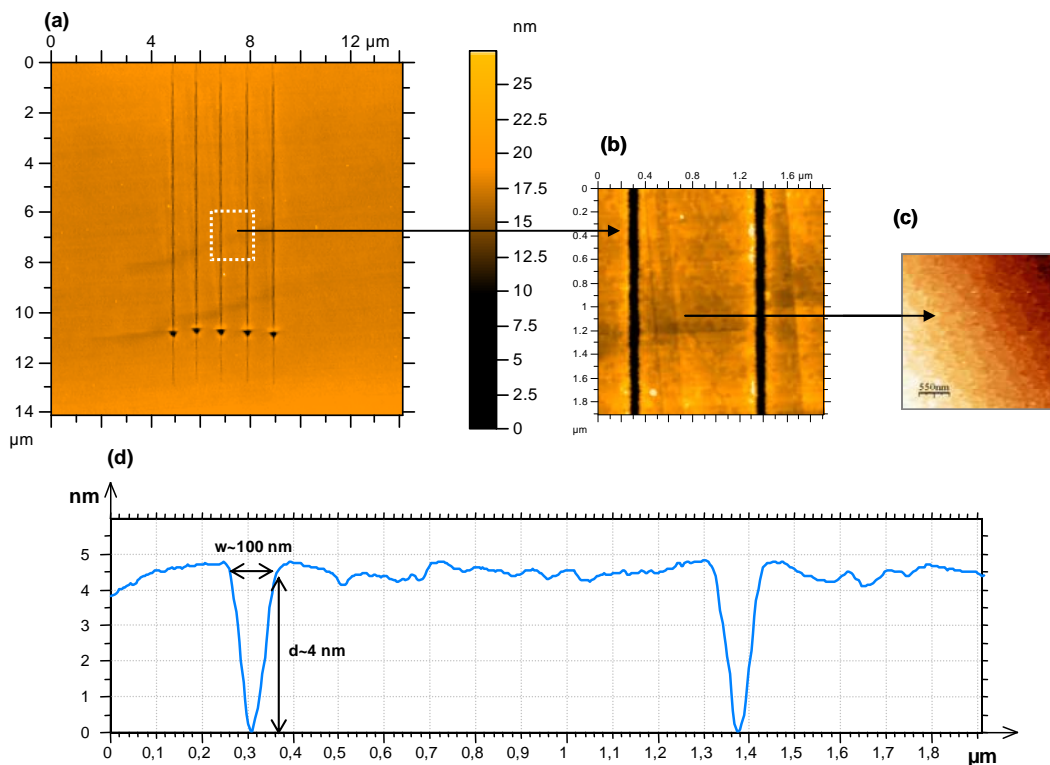


Fig. 3-15: (a) Imagen de $14 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$ de AFM de una matriz de cinco líneas a 0,1 mN de carga. (b) Detalle de mayor resolución de las líneas realizadas y de la presencia de los escalones del STO entre ellas (c). En el perfil de (d) se aprecian las pequeñas dimensiones de los surcos, que esta vez son 25 veces más anchos que profundos debido a que el efecto de redondeo de la punta Berkovich se acentúa cuanto menor es la penetración en el material.

3.2.1.2 Modo de Indentación

Se procedió de forma análoga, estudiando los resultados a distintas cargas con microscopía de fuerzas, con el segundo modo de operación, que en el Capítulo 2 llamamos propiamente de indentación. Recordemos brevemente que, en este caso, en lugar de arrastrar la punta a lo largo de la superficie se penetra en el material incrementando la fuerza hasta el valor programado y se retira después, dejando una huella fruto de la deformación plástica permanente y con la geometría triangular derivada de la punta *Berkovich*.

En la Fig. 3-16 se presentan dos matrices de nanoindentaciones a cargas de 0,6 mN (a) y 0,25 mN (b). Estas fuerzas resultan apropiadas para generar las deformaciones localizadas que deseamos.

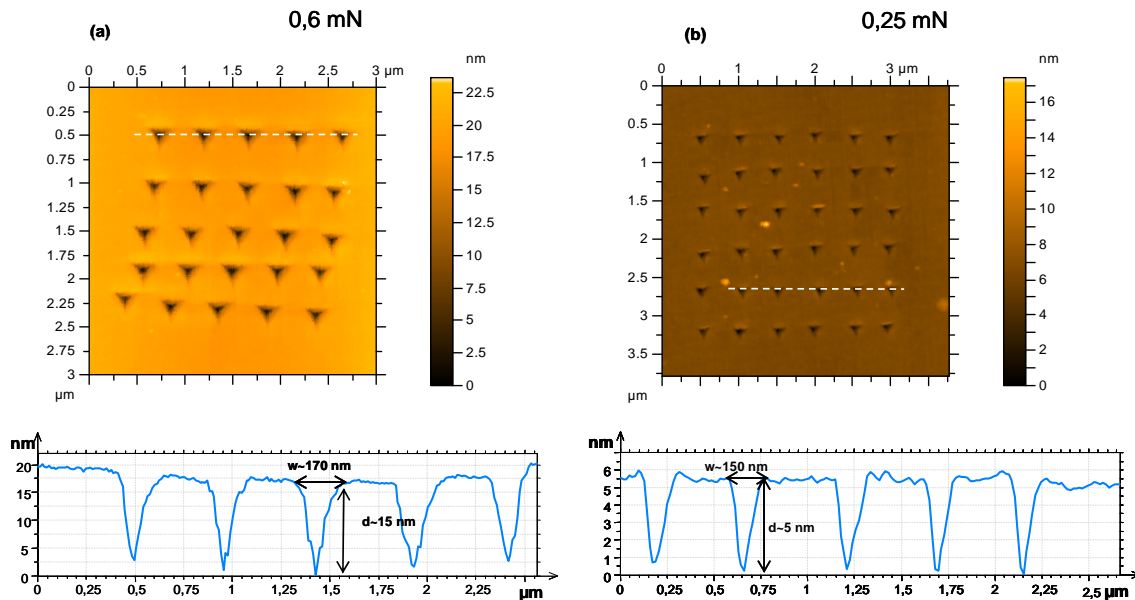


Fig. 3-16: (a) Matriz de 0,6 mN resultando en indentaciones de profundidad $d \sim 15 \pm 3 \text{ nm}$ y anchura $w \sim 150 \pm 50 \text{ nm}$. (b) Matriz de 0,25 mN con $d \sim 6 \pm 1 \text{ nm}$ y $w \sim 140 \pm 20 \text{ nm}$.

Del análisis de experimentos a diversas cargas como los mostrados se determinó qué rango de fuerzas aplicadas es el adecuado para generar el rayado y las nanoindentaciones que queremos y cuáles son los parámetros experimentales que hemos de modificar y controlar para obtener los resultados requeridos. En la Fig. 3-16 se exponen dos gráficos con la profundidad de las zanjas generadas según la carga aplicada. De todos estos análisis concluimos que el rango comprendido entre fuerzas de 0,05 mN y hasta 0,6 mN es apropiado para nanoindentar con éxito el sustrato STO(001).

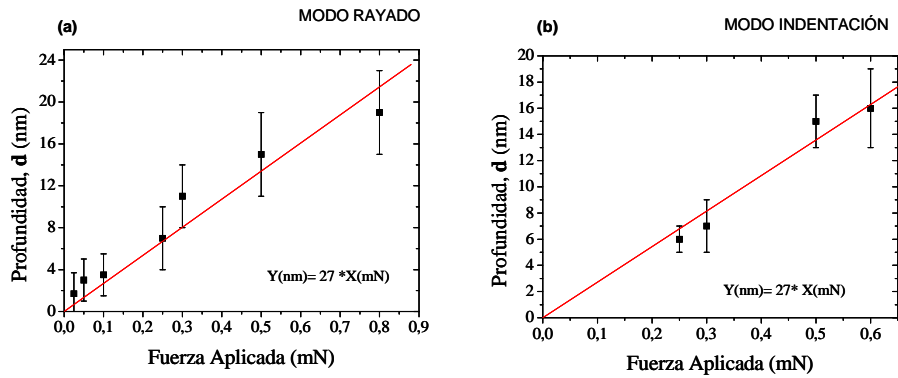


Fig. 3-17: Gráficos con los valores experimentales de medidas de AFM de las profundidades de los surcos generados en STO(001) según la fuerza aplicada en los modos de rayado (a) e indentación (b).

Hasta el momento he descrito el trabajo que se realizó estudiando los valores de carga aplicada necesarios para generar deformaciones de forma controlada y localizada en los sustratos de STO. Se desprende de lo mostrado que, al trabajar con fuerzas tan pequeñas, los efectos topográficos de todos los procesos adscritos a la rutina del proceso de indentación son mucho más visibles y pueden interferir con las líneas que queremos realizar. Esto implica el ajuste y puesta a punto de todos los parámetros que controlan el proceso así como el riguroso control de las **condiciones ambientales**. Efectivamente, los gradientes de temperatura y los ruidos externos son factores que fácilmente interfieren en el proceso de indentación porque variaciones nanométricas en la posición de la punta implican errores en el rango nanométrico en que precisamente estamos trabajando. Estas razones nos impulsaron a programar los experimentos para que se efectuaran durante la noche.

Otra consecuencia de las precauciones necesarias en el proceso de nanoindentar es la **duración** de un experimento completo. La etapa crítica es la aproximación a la superficie y el momento en que esta culmina y se establece cual es el cero de referencia a partir del que comenzará a penetrar en el material incrementando la fuerza aplicada. Debido a las magnitudes tan reducidas de cargas empleadas se establece que la deriva térmica tolerada por el equipo antes de que se proceda a indentar sea muy pequeña evitando así al máximo variaciones sobre la posición original. Esto conlleva tiempos de espera relativamente largos y que, con todas las precauciones, realizar una nanoindentación a 0,25 mN de carga requiera del orden de 7 minutos (una matriz de 100 puntos, por tanto, una noche entera de trabajo). El modo de rayado impone condiciones menos severas porque el acercamiento a la superficie se realiza una sola vez por cada línea realizada.

Las matrices de indentaciones mostradas hasta ahora no se extienden más allá de las $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de **área** y esto supone una dificultad real en el momento de hallar la zona deseada con el microscopio de fuerzas. Para facilitar su localización se generan en la zona de interés indentaciones a fuerzas muy grandes ($> 200 \text{ mN}$) que puedan observarse con un microscopio óptico y sirvan por ello de referencia. Además, con el objeto de abarcar áreas mayores indentadas se ha intentado con éxito realizar matrices a una única fuerza de 50 líneas separadas $1 \mu\text{m}$ y de $50 \mu\text{m}$ de extensión. De nuevo aquí se introducen los efectos ambientales ya que es relativamente sencillo que la punta pierda la referencia de la superficie en el transcurso de una indentación tan larga y deje así de generar el surco previsto. Por esta razón y teniendo en cuenta el rango de cargas utilizadas, es preferible definir matrices de dimensiones no superiores a $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ y asegurar de este modo la ausencia de defectos en el proceso de indentación.

En la Fig. 3-18 se expone un ejemplo del proceso de **visualización** de las indentaciones. La figura (a) muestra la imagen de microscopio óptico (ligado al equipo AFM) con el que se inspecciona la superficie de la muestra en busca de marcas de nanoindentación microscópicas hechas a fuerzas muy grandes (entre 200 mN y 500 mN). Estas marcas, dispuestas en la imagen formando una U invertida, contienen el área donde se encuentran hechas las indentaciones nanométricas que queremos estudiar. El próximo paso es situar el fleje del microscopio en la zona donde creemos se hallan las nanoindentaciones y realizar sucesivos barridos con el AFM hasta encontrarlas. Gracias a que hemos llegado a indentar áreas relativamente grandes ($\sim 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) es también posible visualizar por microscopía electrónica de barrido (SEM) las indentaciones grandes e incluso llegar a distinguir la zona con líneas de indentación ((b) y (c)). Esto permite obtener con gran rapidez una panorámica del área indentada (su localización, algún error evidente durante el proceso de indentación...etc) previa al análisis con AFM.

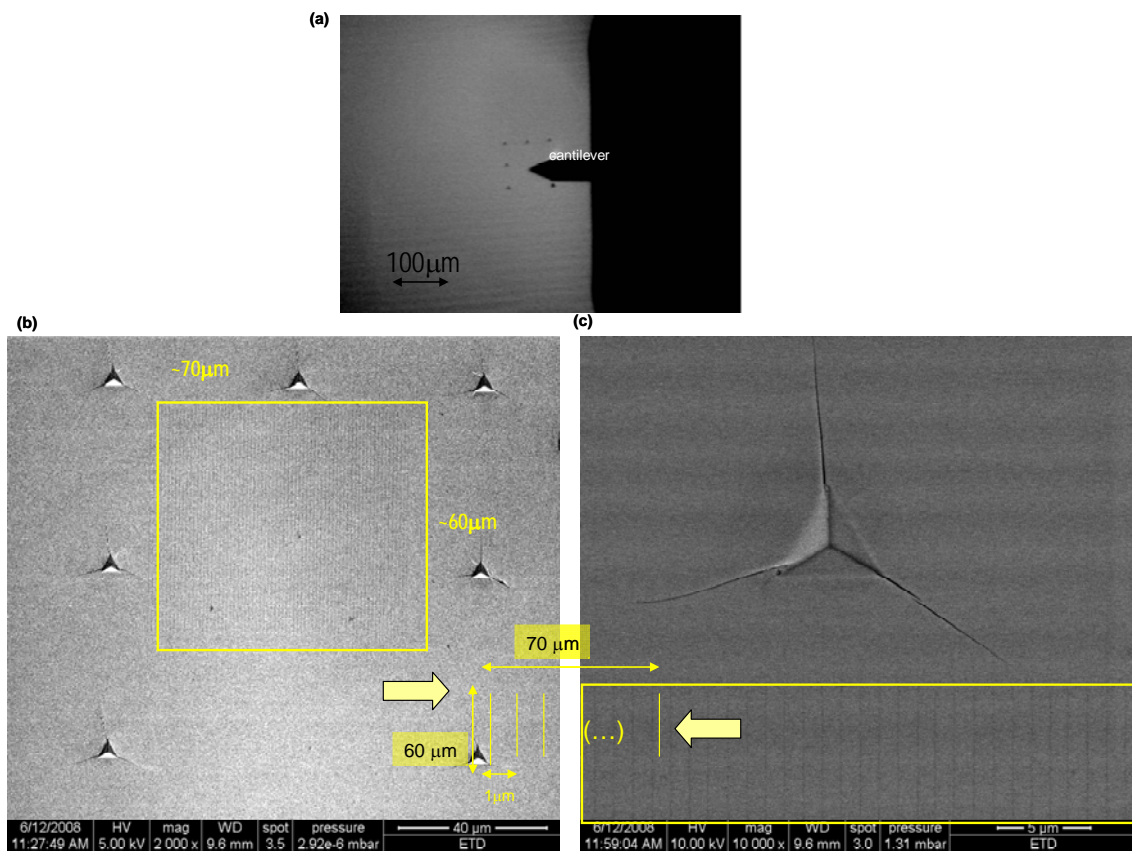


Fig. 3-18: (a) Imagen óptica de la zona que contiene las nanoindentaciones. Se distingue la “U” invertida que forman las marcas microscópicas de referencia. (b) Imagen SEM de las nanoindentaciones microscópicas. (c) Imagen SEM de más aumentos de una de las nanoindentaciones de referencia. Reparar en su forma triangular y en la extensión de las grietas generadas al utilizar una carga de 350 mN. Los recuadros amarillos de (b) y de (c) contienen la zona con líneas de indentación separadas $1 \mu\text{m}$ que llegan a intuirse a pesar de sus profundidades nanométricas. El detalle de la disposición de las líneas se expresa en el esquema de líneas dibujado.

3.2.2 Nanoindentación sobre LAO(001)

Hemos descrito el LaAlO_3 (LAO) como un óxido con estructura de tipo perovskita al igual que el STO y es de esperar que ambos compuestos cerámicos tengan propiedades mecánicas muy

similares. Según datos del proveedor, el valor de dureza en la escala de Mohs es de alrededor de 6 en los dos casos. Previsiblemente, los valores necesarios de carga aplicada para la deformación nanométrica del LAO(001) se hallarán en el mismo rango que los deducidos para el STO(001).

La Fig. 3-19 presenta la imagen de topografía de una matriz de líneas separadas $1\ \mu\text{m}$ de distancia y realizada a $0,5\ \text{mN}$ de fuerza. Las dimensiones de la zanja creada son $d \sim 10 \pm 1\ \text{nm}$ de profundidad y $w \sim 170 \pm 20\ \text{nm}$ de anchura. Como sucedía para esta misma carga aplicada pero en el STO (ver Fig. 3-13) la deformación genera un apilamiento significativo a los lados. Por otra parte, igual fuerza ha supuesto profundidades notablemente inferiores en el LAO ($d \sim 10\ \text{nm}$ frente a $d \sim 15\ \text{nm}$ en el STO) lo que parece indicar que en esta escala nanométrica es mayor la dureza del LAO, o, expresado de otra forma, que en el LAO es menor la recuperación elástica.

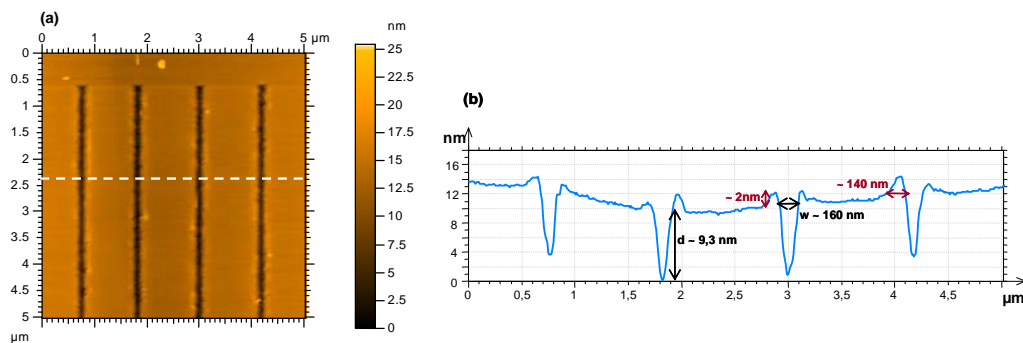


Fig. 3-19: (a) Imagen de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de AFM de cuatro líneas de indentación de $0,5\ \text{mN}$ sobre LAO separadas $1\ \mu\text{m}$. (b) Perfil transversal de las indentaciones con sus correspondientes dimensiones (en negro). El apilamiento se señala en granate y alcanza proporciones del 20% de la profundidad de la zanja.

Tal y como se hizo para el STO, el apilamiento consigue reducirse a medida que disminuimos la carga aplicada. En la Fig. 3-20 (a) se presenta una imagen de líneas a $0,25\ \text{mN}$ de fuerza, con este fenómeno aún presente y otra imagen (b) de una matriz de líneas a carga muy inferior (de $0,05\ \text{mN}$) donde el apilamiento no se distingue de la rugosidad propia de los escalones del sustrato.

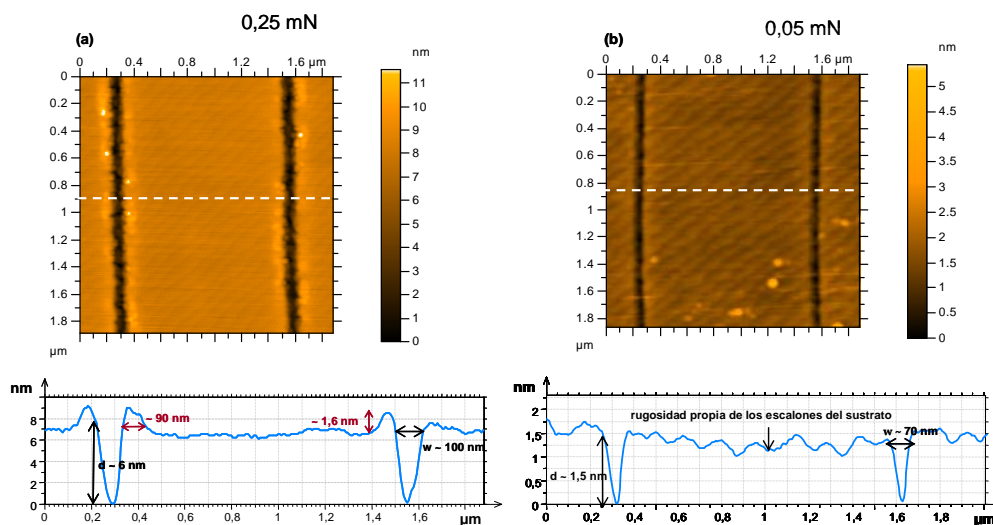


Fig. 3-20: Imágenes de $1,8\ \mu\text{m} \times 1,8\ \mu\text{m}$ de AFM de líneas de indentación realizadas sobre LAO a $0,25\ \text{mN}$ (a) y $0,05\ \text{mN}$ (b) respectivamente. El efecto de mayor fuerza se traduce en líneas más anchas y profundas con apilamiento de material en sus bordes. Adviértase la presencia de las terrazas atómicamente planas del LAO a ambos lados de las líneas, sólo perturbadas en la zona concreta de la indentación y el apilamiento.

En el caso del modo de nanoindentación se obtienen también deformaciones nanométricas similares a las logradas sobre el STO(001). La Fig. 3-21 muestra un detalle de una matriz de 40 μm x 40 μm compuesta de nanoindentaciones realizadas a 0,4 mN de carga y separadas 1 μm entre sí.

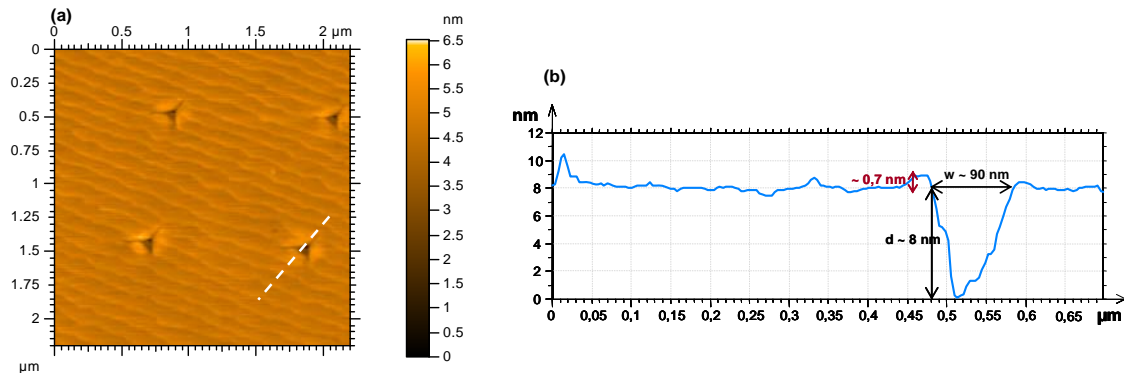


Fig. 3-21: Imagen de 2,2 μm x 2,2 μm de AFM mostrando cuatro nanoindentaciones separadas 1 μm de distancia entre sí. En amarillo más claro se advierte una zona alrededor de las huellas de indentación en que se levanta un poco la superficie del sustrato indicando la presencia de apilamiento. Este apilamiento puede verse en el perfil de (b) como una ligera protuberancia a los lados de la nanoindentación (en granate). Las terrazas del sustrato se advierten de nuevo con nitidez.

El análisis de las dimensiones de las indentaciones creadas en los modos de rayado e indentación concluye con la elaboración de dos gráficos (Fig. 3-22) similares a los mostrados para el STO (Fig. 3-17) donde se presentan las profundidades generadas según la carga aplicada y que nos sirven de referencia para establecer el rango de fuerzas que nos interesa. En esta ocasión, el ajuste lineal de los datos experimentales conduce a una recta de pendiente ligeramente menor que refleja la mayor dureza del LAO, mencionada en párrafos anteriores.

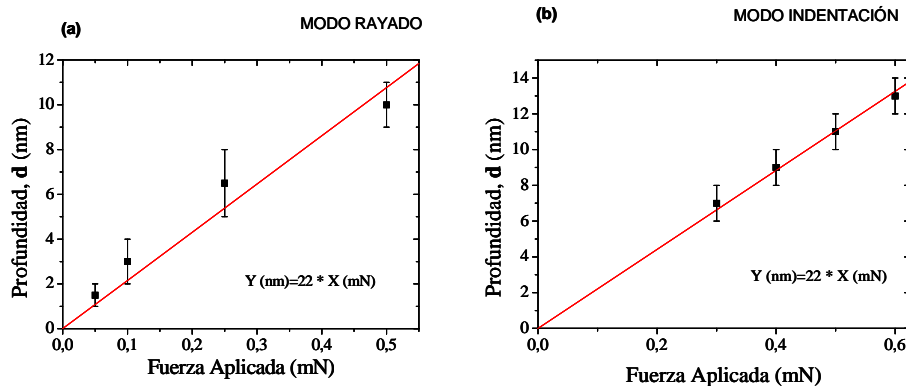


Fig. 3-22: Gráficos con los valores experimentales de medidas de AFM de las profundidades de los surcos generados en LAO(001) según la fuerza aplicada en los modos de rayado (a) e indentación (b).

La indentación a cargas de 0,25 mN y superiores, sobre todo en el caso de grandes áreas, implica la generación de material amorfo que se distribuye en el área indentada y en las zonas cercanas a ésta resultando en la considerable suciedad de la superficie. Esta ha sido una razón por la que los sustratos, una vez indentados, han sido sometidos a un tratamiento térmico adicional que en el apartado 3.1.2.3 describimos como estándar (ver Fig. 3-7). Este nuevo recocido consigue limpiar la superficie de material no cristalino por un lado (ver Fig. 3-23), y, por otro, puede afectar la evolución de las dislocaciones bajo la deformación favoreciendo un estado de defor-

mación más localizado y efectivo a la hora de asistir el autoensamblaje de las nanoestructuras que se crecerán encima [75].

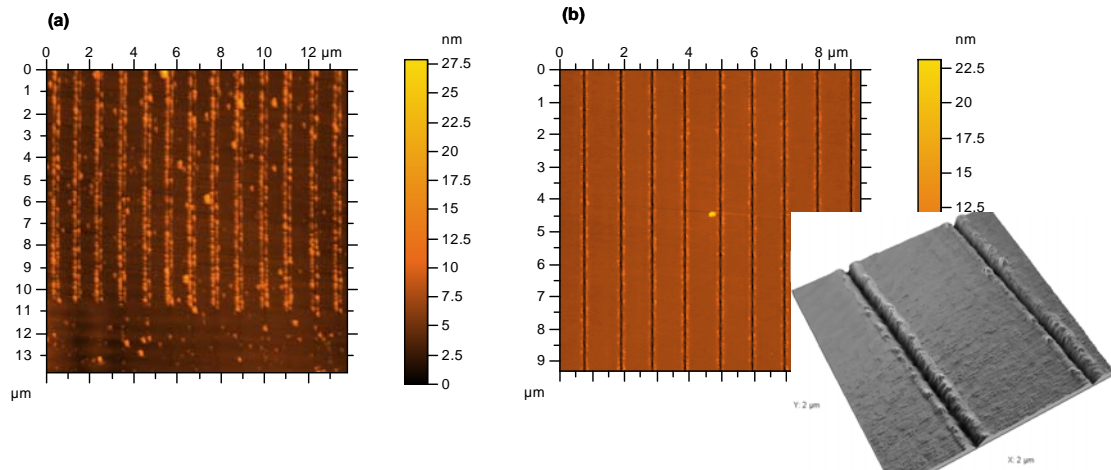


Fig. 3-23: (a) Imagen de AFM de una matriz de líneas a 0,25 mN sobre LAO inmediatamente después del proceso de indentación. (b) La misma matriz tras el recocido a 900°C durante 5 horas. En el detalle tridimensional se intuyen los escalones del LAO y cómo el apilamiento no desaparece tras el tratamiento térmico.

En resumen, del estudio aquí presentado se concluye que son necesarias cargas inferiores a 0,5 mN para generar líneas e indentaciones nanométricas en el orden de los 10 nm, tanto sobre el STO(001) como sobre el LAO(001). Estos órdenes de magnitud permiten la generación controlada y localizada de zonas deformadas mecánicamente, cuyo alcance, en términos de morfología, está restringido a la indentación tal y como demuestra la presencia de las terrazas del sustrato a pocas decenas de nanómetros de la indentación. Aunque el LAO presenta una resistencia un poco mayor a la deformación plástica, en conjunto, ambos sustratos se comportan de forma muy similar y permiten, a cargas muy bajas, alcanzar indentaciones del orden del nanómetro sin presencia de apilamiento. Los sustratos son tratados térmicamente antes de la indentación de modo que se conoce bien la superficie de partida y también tras el proceso de deformación para limpiarlas de material amorfo y localizar en lo posible la deformación generada.

CAPÍTULO 4

CRECIMIENTO DE NANOISLAS DE CGO SOBRE SUSTRATOS DE $\text{SrTiO}_3(001)$ Y $\text{LaAlO}_3(001)$ NANOINDENTADOS

En este capítulo se presentan los resultados concernientes al autoensamblaje asistido de nanoislas de óxido de cerio dopado con gadolinio (i.e. $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ ó CGO) crecidas por métodos químicos sobre los sustratos previamente nanoindentados de tipo perovskita SrTiO_3 y LaAlO_3 . Se analizará el efecto que la deformación mecánica producida tiene sobre la disposición de las nanoislas valorando la influencia del sustrato y diversos parámetros tales como la atmósfera de crecimiento, el tiempo de recocido y la carga a la que se produjo la nanoindentación.

4.1 Nanoislas autoensambladas de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ (CGO)

Tal y como se mencionó en la Introducción, existen pocos estudios relativos a la generación de plantillas nanoestructuradas de óxidos y menos aún utilizando métodos químicos de crecimiento. Un esfuerzo importante en este sentido lo constituye el trabajo previo realizado en el grupo basado en la síntesis y el análisis de nanoislas autoensambladas de CeO_2 y $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ (CGO) crecidas por la innovadora vía química de depósito de solución química (CSD) [82]. Como veremos, el óxido de cerio dopado con gadolinio sobre los sustratos escogidos de SrTiO_3 (STO) y LaAlO_3 (LAO) presenta una gran versatilidad dando lugar a la generación de nanoislas de distintas morfologías, orientaciones y cinéticas diversas incluso sobre un mismo sustrato. Este apartado recoge parte de los resultados obtenidos en el estudio previo de este sistema cuyo conocimiento se hace necesario para la comprensión integral de la memoria presentada.

4.1.1 El CGO sobre SrTiO₃(STO) y LaAlO₃(LAO)

El óxido de cerio (CeO₂) es un compuesto con aplicaciones en diversos campos de la ciencia de materiales. Es un buen aislante para dispositivos capacitivos, se emplea en reacciones catalíticas por su capacidad de reducirse [121, 122] y como capa tampón en cintas superconductoras de alta temperatura basadas en el compuesto YBa₂Cu₃O_{7-δ} [78, 123]. Además, su alta conductividad iónica lo convierte en un buen electrolito sólido para celdas de combustible [121, 124, 125]. Es bien sabido, también, que esta conductividad puede aumentarse en atmósfera reductora así como dopando el CeO₂ con otros cationes con menor estado de oxidación (Sr²⁺, Gd³⁺...). En ambos casos se logra incrementar la movilidad del sistema debido al aumento del número de vacantes de oxígeno [126]. El dopaje con el 10% de Gd³⁺ fue escogido inicialmente en el grupo para el crecimiento de capas epitaxiales por métodos químicos ya que su alta movilidad permitía un crecimiento epitaxial óptimo [78]. Posteriormente, se transfirió el empleo de este dopaje (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-y}) para la generación de nanoestructuras epitaxiales también por la vía química [80] y es el que en este trabajo se presenta.

El Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-y} (CGO) presenta la misma estructura cúbica de tipo fluorita que el CeO₂ (Fig. 4-1) con la proporción correspondiente de Ce⁴⁺ sustituidos por el Gd³⁺ y la consiguiente aparición de vacantes de oxígeno que exige la neutralidad de carga del cristal. Debido a la similitud entre los radios iónicos del Ce⁴⁺ y del Gd³⁺, el CGO conserva prácticamente el parámetro de red del CeO₂, $a_{\text{CGO}} = 5,41 \text{ \AA}$, y su misma estructura de tipo fluorita.

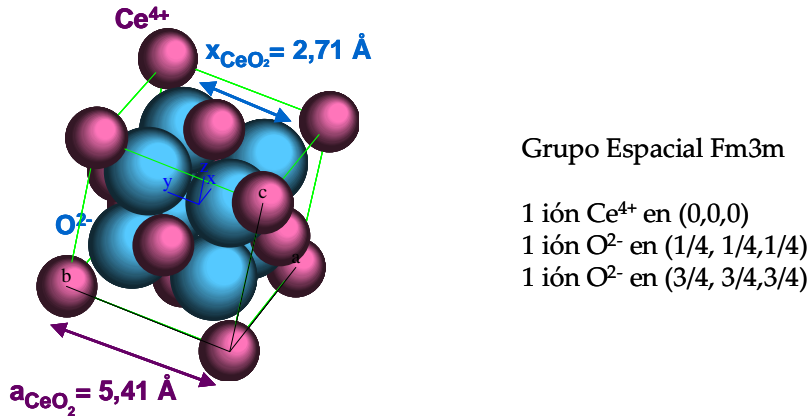


Fig. 4-1: Estructura cúbica de tipo fluorita del CeO₂ donde se indica el parámetro de red a_{CeO_2} y la distancia entre los oxígenos x_{CeO_2} .

Las características de las heteroepitaxias CGO/(001)STO y CGO/(001)LAO dependerán del desacople entre los parámetros de red de ambos óxidos cristalinos. Aunque en esta clase de materiales la calidad de la epitaxia viene en principio determinada por el desacople entre las subredes de oxígeno de capa y sustrato [127], estudios muy recientes en epitaxias de estructuras disimilares (fluorita- perovskita) han apuntado al papel más determinante de las distancias entre cationes [128]. Se define entonces el desacople entre las dos redes como

$$\mathcal{E} = \frac{x_{\text{sustrato}} - x_{\text{capa}}}{x_{\text{capa}}} \quad \text{Ec. 4-1}$$

donde x indica las distancias entre cationes que mejor se acoplan entre sí.

Así, (ver Fig. 4-2), suponiendo un crecimiento cubo sobre cubo (esto es, (001)CGO//(001)STO ó (001)CGO//(001)LAO), el desacoplo será inferior si el CGO crece rotado 45° respecto a la dirección [100] de ambos sustratos ([100]CGO//[110]STO y [100]CGO//[110]LAO) y los valores pequeños de este desacoplo predicen además la buena calidad de la epitaxia. El CGO sobre el STO crecerá sujeto a una deformación **extensiva** ($\varepsilon \sim +2\%$) y sobre el LAO sujeto a una deformación **compresiva** ($\varepsilon \sim -1\%$).

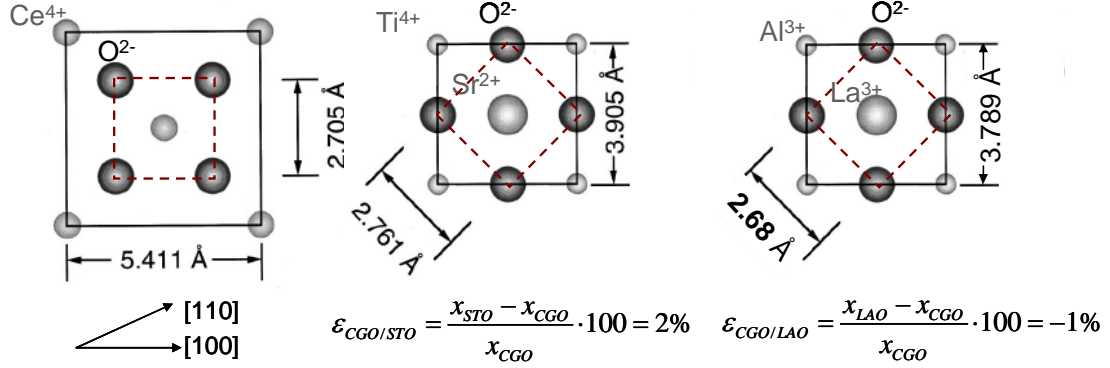


Fig. 4-2: Vista de los planos (001) del CGO, STO y LAO. Remarcadas en líneas discontinuas las subredes de oxígenos. La rotación de 45° en el plano (001) del CGO respecto al (001) de los sustratos permite una buena coincidencia de las posiciones atómicas a ambos lados de la intercara, y, por tanto, bajos valores de desacoplo.

El estudio de rayos X de capas delgadas de CGO sobre LAO crecidas por métodos químicos en atmósfera reductora, sin embargo, ha apuntado que la mayor proporción de la capa crece (011)CGO//(001)LAO en vez de con la esperada (001)CGO//(001)LAO [80]. Las consideraciones respecto de las energías superficiales de los distintos planos ($E_{(111)} < E_{(011)} < E_{(001)}$ en el CeO_2 [129, 130]) y sobre todo el hecho particular del crecimiento por vía química son factores a tener en cuenta en el momento de valorar estos resultados.

Si bien este es el marco inicial a tener en mente cuando crecemos CGO sobre STO y LAO, lo cierto es que nosotros generaremos nanoestructuras y no una capa continua de modo que deberemos estudiar si las orientaciones se corresponden o no con las esperadas para una capa. Además, junto con la energía de superficie de cada cara adquirirá un papel clave el término de desacoplo entre las redes de la isla y del sustrato (lo que es contemplado por la energía de deformación elástica).

4.1.2 Síntesis, depósito y tratamiento térmico: la vía química

Los fundamentos del método por depósito de solución química (CSD) fueron explicados en la sección 1.3 de la Introducción. Para generar nanoestructuras cristalinas de CGO se partió de la síntesis de una solución preparada a partir de precursores metalorgánicos empleando la ruta de los propionatos [78]. Una cierta cantidad de acetilacetato de Gadolinio (III) ($\text{Gd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,9% Aldrich) se agita a temperatura de 40°C durante 30 minutos en una mezcla de isopropanol con ácido propiónico (Aldrich) en proporción 1:1. Después se pesa la correspondiente cantidad de acetilacetato de Cerio (III) ($\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,9% Alfa Aesar) y se añade a lo anterior agitando otro tanto tiempo hasta conseguir una solución transparente de color amarillento. Una vez preparada la solución de partida, de 0,25 M, se diluye en ácido propiónico e

isopropanol hasta obtener la concentración altamente diluida (en el rango de 10^{-3} M) deseada en cada caso.

Tras su preparación, se depositan 14 μ l de la solución precursora sobre la superficie limpia (ver el apartado 3.1.2.3. Acondicionamiento Superficial de Sustratos) del sustrato que se halla centrado en el plato giratorio. El plato es acelerado en un intervalo de 2 segundos hasta una velocidad angular de $\omega = 6000$ rpm que se mantiene durante 2 minutos. Al cabo de este proceso el monocristal se presenta cubierto por una capa homogénea de gel. Este proceso de depósito se realiza en una caja cerrada donde un flujo constante de N_2 permite mantener controlada la humedad relativa por debajo del 15%.

Tras el depósito, la muestra se coloca en un crisol de alúmina tapado y este a su vez en un tubo de cuarzo previamente limpiado con agua, jabón y acetona que se introduce en un horno tubular. El tratamiento térmico (Fig. 4-3) dará lugar a la descomposición de los precursores metalorgánicos y al posterior crecimiento de la fase cristalina de CGO. Actuando sobre la atmósfera (oxidante con O_2 ó reductora con $Ar-H_2$), sobre la temperatura de crecimiento y el tiempo al que se somete el sistema a esa temperatura, modificaremos las condiciones experimentales que determinarán la configuración final de nuestro sistema. Las rampas típicas de subida se han establecido en torno a los $25^\circ C/min$ (las de bajada también pero la inercia propia del horno caliente hace que el enfriamiento sea mucho más lento).

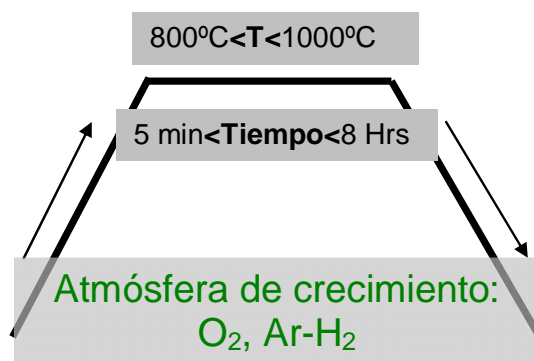


Fig. 4-3: Esquema del tratamiento térmico al que es sometida la muestra tras el depósito de la solución.

4.1.3 Nanoislas de CGO sobre LAO(001)

El hecho de disminuir la concentración de la solución hasta un rango aproximado de entre 0,003 M- 0,008 M es el factor clave que determina el paso de una película delgada de CGO/STO y CGO/LAO a la generación de islas nanométricas autoensambladas. Los factores cinéticos y las energías que gobiernan las características específicas de cada sistema de islas dan lugar a un amplio espectro de resultados posibles y el análisis de la morfología, de los mecanismos de crecimiento y de la cinética de estas islas constituyen los fundamentos de otro trabajo llevado a cabo en el grupo [82]. Estos conocimientos se resumen en este apartado y son el punto de partida del trabajo que se presenta en esta memoria.

Ajustando los distintos parámetros que influyen la cinética y la termodinámica del sistema puede obtenerse, a partir del método químico de depósito, una gran variedad de nanoislas. Concretamente, la versatilidad de este sistema queda reflejada en el crecimiento de nanoestructuras autoensambladas de CGO sobre LAO en distinta atmósfera.

Siguiendo el procedimiento descrito en párrafos anteriores se crecieron nanoislas de CGO sobre LAO tratado (apartado 3.1.2.3) partiendo de una solución de concentración 0,008 M y se sometió la muestra a un tratamiento de 30 minutos de duración a 1000°C. Todo el recocido se hizo con un flujo constante de **oxígeno** de 0,014 l/min regulado con un controlador de caudal másico.

La Fig. 4-4 muestra una imagen 2 μm x 2 μm de topografía de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) en modo dinámico. Las nanoislas que se observan abarcan diámetros de entre 20 y 80 nanómetros y alturas en torno a 2- 8 nanómetros. La forma esférica que presentan las nanoislas se debe al efecto de convolución punta- isla inevitable a la hora de resolver estructuras de estas dimensiones tan reducidas. Este efecto las dota de dimensiones laterales superiores a las reales además de imprimir a las estructuras la forma redondeada que la punta del AFM adquiere a escala tan pequeña. Estudios recientes de TEM confirman, de hecho, que su forma es cuadrada y su tamaño lateral de entre 10- 30 nm. De cualquier modo, no hay duda de que estas islas, que llamaré **nanopuntos**, son isomorfas y que su tendencia es la de alinearse siguiendo el patrón de terrazas del sustrato de LAO que yace debajo, como puede deducirse de la imagen AFM a pesar de la alta densidad de islas ($\rho \sim 150$ nanoislas/ μm^2). Efectivamente, la transformada de Fourier de la imagen resulta en dos máximos separados una distancia de 200 nm, dimensión típica de la anchura de una terraza, que indica el orden impuesto a estas islas por parte del sustrato masivo. Este orden tiene su origen en la barrera energética que imponen los escalones a la difusión atómica a través de los mismos (barrera Ehrlich-Schwoebel) frente a la mayor difusión existente a lo largo de las terrazas [17].

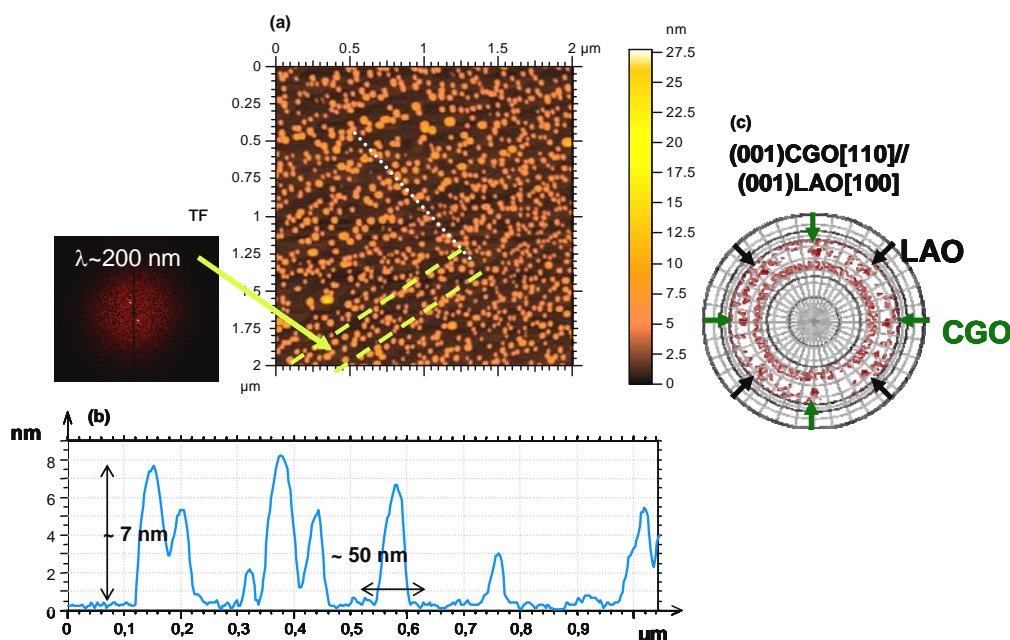


Fig. 4-4: (a) Imagen AFM de nanopuntos de CGO sobre LAO crecidos en atmósfera oxidante. Notar la disposición ordenada de las nanoislas reproduciendo la periodicidad del escalón del sustrato (~ 200 nm). (b) Perfil correspondiente a la línea punteada blanca expresando las dimensiones típicas de las nanoislas. (c) La figura de polos indica la orientación (001) CGO// (001) LAO rotada 45° en el plano.

Con medidas realizadas en un detector de rayos X bidimensional se obtuvo la figura de polos de la orientación (111) del CGO que se recoge en la Fig. 4-4: el valor de $\chi = 54,3^\circ$ indica que los nanopuntos crecen con su plano cristalográfico (001) paralelo al (001) del LAO y rotado 45° respecto a este, esto es, (001)CGO//[1-10]LAO y (001)CGO//[110]LAO (Fig. 4-5). La principal consecuencia de estas orientaciones en el plano es que el desacoplo entre las distancias interatómicas en ambas direcciones es la misma además de ser muy pequeña ($\epsilon \sim -1\%$) y, por tanto, los nanopuntos están sujetos a una deformación isotrópica que parece explicar su propio isomorfismo.

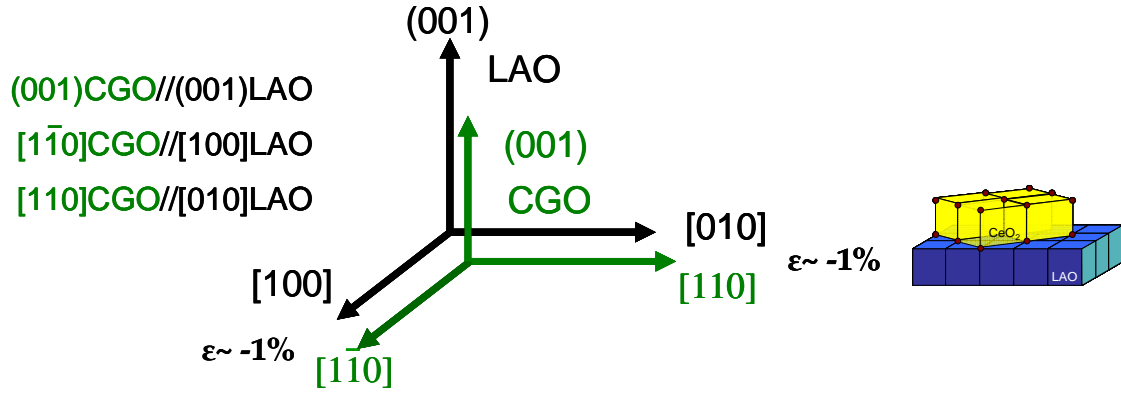


Fig. 4-5: Esquema de las orientaciones en el plano y fuera del plano de los nanopuntos isomorfos de CGO sobre LAO.

La situación es totalmente distinta si en lugar de crecer las islas en atmósfera oxidante lo hacemos en atmósfera **reductora**. Para ello aplicamos un flujo constante de Ar-H₂ (5% de H₂) de alrededor de 0,016 l/min desde el inicio del tratamiento térmico sin variar el resto de parámetros. Contrariamente al caso anterior se observan nanoestructuras alargadas como las que se aprecian en la Fig. 4-6.

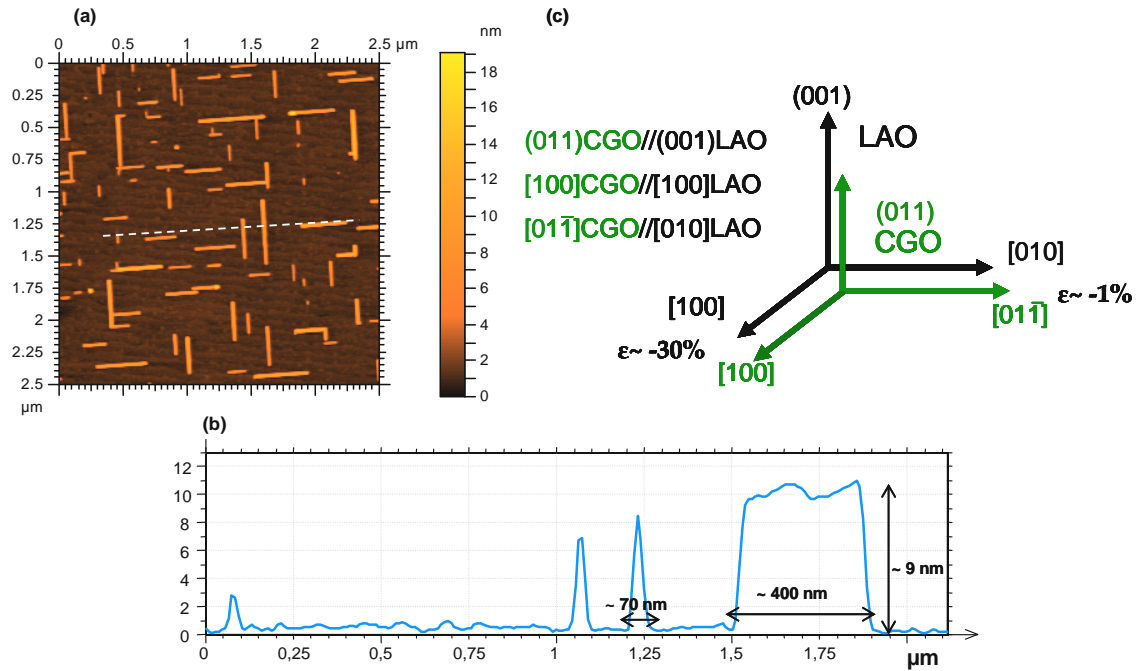


Fig. 4-6: (a) Imagen de AFM de una muestra crecida a 950°C durante 30 minutos en atmósfera de Ar-H₂. (b) El perfil indica los tamaños aproximados de las nanoislas. Se apuntan en (c) las direcciones cristalográficas de la isla de CGO respecto a las del sustrato de LAO con los correspondientes valores de desacoplo.

De nanopuntos isomorfos hemos pasado a tener nanoislas de altura inferior a 10 nm con una gran anisotropía en su forma que se traduce en un eje largo muy superior al eje corto. Para la muestra de la imagen hallamos nanoislas con ejes largos 7 veces el eje corto pero se han llegado a obtener ejes largos de hasta 32 veces el eje corto. Estas nanoestructuras que denominaremos **nanoparedes** presentan dos únicas orientaciones posibles, ortogonales entre sí y que corresponden a las direcciones [100] y [010] del LAO. La figura de polos en este caso evidenció que el plano cristalográfico paralelo al plano del sustrato es en estas nanoislas el (011) del CGO, es decir, (011)CGO//((001)LAO. Una consecuencia importante derivada de esto es que las direcciones cristalográficas en el plano presentan valores radicalmente distintos de desacoplo respecto al sustrato. Esto determina a su vez un medio fuertemente anisotrópico que sugiere ser la causa de la forma alargada de estas nanoparedes. En la ilustración (c) de la Fig. 4-6 se indica la orientación de las nanoparedes respecto de las direcciones cristalográficas del LAO junto con los valores de -30% y -1% de deformación compresiva en las distintas direcciones. Estos valores se obtienen asumiendo que la isla está totalmente tensionada.

Para conocer en cuál de las dos direcciones del CGO ([100] ó [01-1]) se alarga la nanoisla es imprescindible el estudio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) cuyos resultados se recogen en la Fig. 4-7.

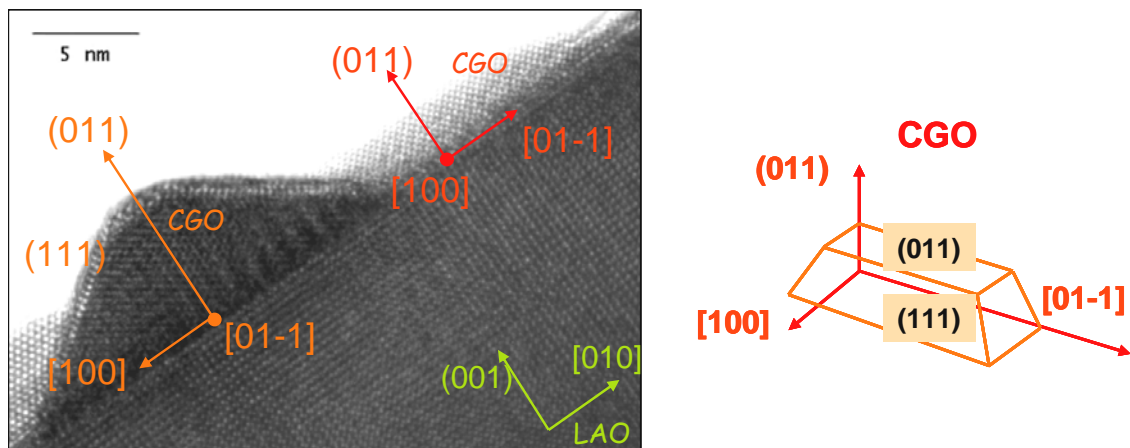


Fig. 4-7: Imagen de alta resolución de TEM de dos nanoparedes ortogonales entre sí. De aquí se obtienen las direcciones del eje largo y corto de las nanoislas además de conocer los planos cristalográficos de las caras de la nanopared.

El análisis de la imagen de alta resolución de TEM indica que la nanopared se alarga en la dirección de menor desacoplo, la [01-1] del CGO y que el plano cristalográfico que se extiende en esta dirección es el (111). Este es, precisamente, el plano del CGO de menor energía superficial, como ya se mencionó al final de la sección 4.1.1. En la actualidad se está profundizando en la estructura de estas nanoparedes para averiguar cómo de tensionada se halla la nanoisla respecto al sustrato, determinar la presencia de dislocaciones y otros defectos en la intercara...etc y poder así comprender el origen de la morfología de estas estructuras autoensambladas. Análisis del estado de tensión sugieren que la nanopared está del orden del 90% relajada en ambas direcciones [100] y [01-1].

Uno de los fenómenos que queda patente en este sistema es la tendencia de las nanoislas a unirse en las orientaciones ortogonales. Pareciera que las distintas caras se atraieran en lugar de repelerse como lo hacen los nanopuntos y, además, la unión sucede con más frecuencia entre los

extremos de las nanoparedes dando lugar a la formación de estructuras laberínticas como las que se aprecian bajo estas líneas (Fig. 4-8). En definitiva, además del decisivo papel de la energía de superficie y de la energía de deformación elástica que gobiernan la generación y la evolución de estas nanoislas hemos de tener en cuenta la energía de interacción entre las nanoestructuras, que, como vemos, rige también el comportamiento de este sistema tan complejo. La importancia de conocer el alcance de cada uno de estos términos genera la necesidad de modelización de nuestro sistema así como el desacoplo de los aspectos termodinámicos y cinéticos involucrados.

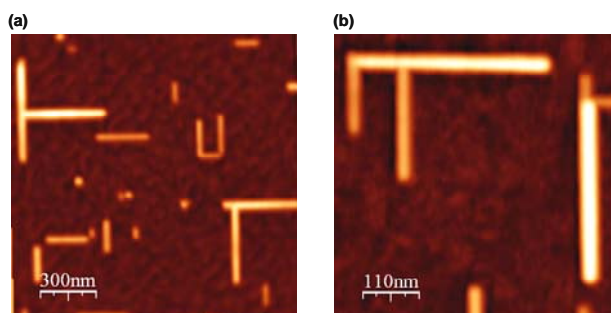


Fig. 4-8: Imágenes de AFM donde se muestra que las nanoparedes de CGO ortogonales tienden a unirse para dar lugar a diversas estructuras laberínticas. La escala en z es de 18 nm (a) y 14 nm (b). Cuanto mayor es su altura más claro se ve el objeto.

Sistemas tan opuestos como los de nanopuntos y nanoparedes obtenidos a partir de un mismo material, el CGO, manifiestan la versatilidad de este compuesto a la hora de nanoestructurar el sustrato de LAO de tipo perovskita. Surge ahora la necesidad de entender cómo una atmósfera oxidante (que da lugar a los nanopuntos) o reductora (con la formación de nanoparedes) puede estar determinando la nucleación preferente de una dirección cristalográfica o la evolución posterior después de una determinada nucleación...etc. Estudios de difracción de electrones lentos (LEED) y de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) que se están llevando a cabo actualmente se dirigen al análisis de la superficie del sustrato de LAO sometido a recocidos en estas dos atmósferas (terminación química, presencia o ausencia de reconstrucción de la superficie...etc). Las posibles diferencias en la intercara isla-sustrato tras uno u otro tratamiento podrían ayudar a explicar resultados experimentales tan distintos. Se manifiesta aquí, pues, la importancia de controlar las superficies de los sustratos de partida, relevancia que subrayé en el Capítulo 2 y que queda patente a lo largo del trabajo expuesto en esta memoria.

4.2 Crecimiento de nanoparedes (011)-CGO sobre sustratos de LAO nanoindentados

En el Capítulo 3 se explicó cómo generar deformaciones nanométricas en nuestro sustrato de forma controlada y en la sección primera de éste hemos descrito la generación de nanoislas de CGO epitaxiales sobre STO y LAO. El siguiente paso es el crecimiento y posterior análisis de estas nanoestructuras sobre los sustratos nanoindentados. Por nanoparedes (011)-CGO nos referiremos a continuación a las nanoislas anisotrópicas con orientación cristalográfica (011)CGO[100]//(001)LAO[100] explicadas en 4.1.3.

4.2.1 Influencia de las líneas de indentación en la orientación de las nanoparedes (011)-CGO

Las nanoparedes (011) de CGO sobre sustratos de LAO se generan en condiciones concretas de crecimiento en atmósfera reductora de Ar-H₂ de soluciones muy diluidas. Veremos en esta sección que este tipo de nanoislas se obtienen igualmente en zonas modificadas mediante el modo de rayado explicado en el apartado 3.2 del Capítulo 3 que daba lugar a líneas de indentación nanométricas.

En la Fig. 4-9 se muestran imágenes AFM de una zona lejos de la zona indentada (a) y otra de igual tamaño de la zona con líneas de indentación (b). En ambas se observan las nanoparedes anisotrópicas, con tamaños de eje largo que pueden variar entre los 100 nm y los 600 nm y alturas que aumentan cuanto mayor es este eje pero que no superan los 8 nm en la gran mayoría de los casos. El valor del eje corto varía poco en torno a los 70 nm que se señalan en los perfiles (c) y (d) de la Fig. 4-9. Las líneas de indentación realizadas (en (b)) están separadas 1 μm y tienen una profundidad $d \sim 5 \pm 1$ nm y una anchura $w \sim 150 \pm 20$ nm. Podemos caracterizar la zanja realizada en términos del ángulo que se desvía la superficie indentada respecto del sustrato plano que se toma como referencia. Esto da lugar a un ángulo que para estas líneas se encuentra entre 3° y 4° , ángulo muy pequeño que se indica en el dibujo (e) de la figura. Recordamos lo que ya subrayamos en el Capítulo 3 respecto a las unidades en el eje z (nanómetros) y en el x (micras). Esto se traduce en el ángulo tan bajo que caracteriza las líneas de indentación: las deformaciones generadas son mucho más anchas que profundas.

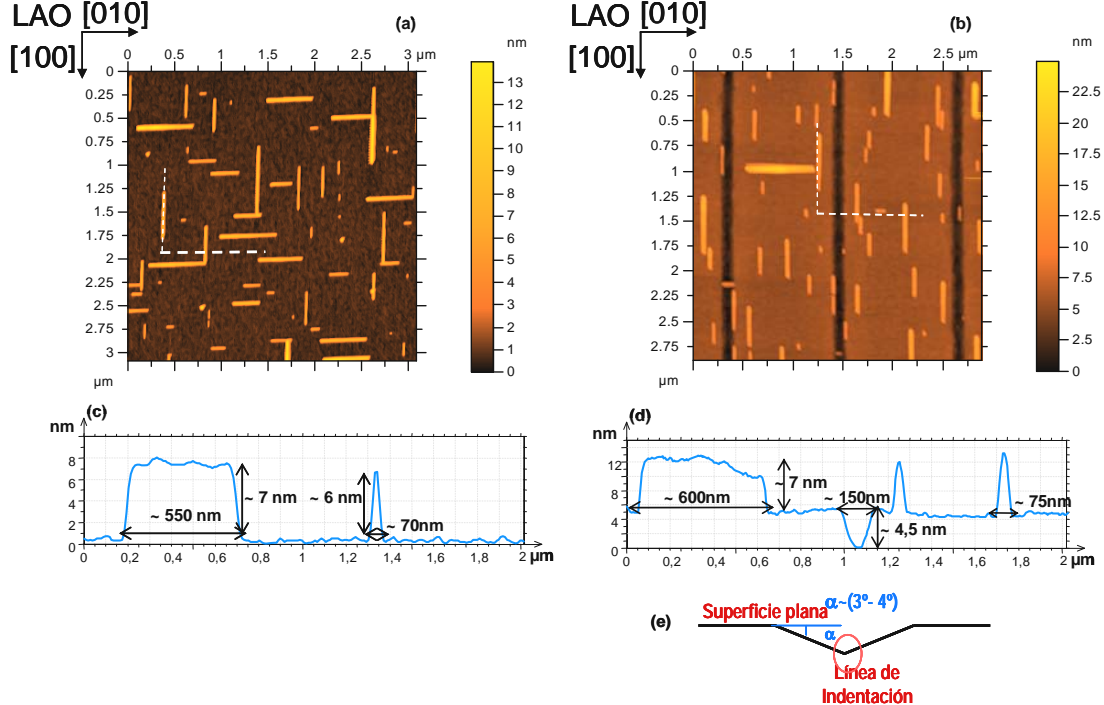


Fig. 4-9: Imágenes AFM de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ de la zona sin indentar (a) y con líneas de indentación (b) y sus correspondientes perfiles (c) y (d) donde se indican las dimensiones nanométricas de nanoislas e indentación. Notar cómo los perfiles forman 90° para abarcar simultáneamente un eje largo y otro corto de dos nanoparedes. La ilustración en (e) esquematiza la sección transversal de la línea de indentación que viene caracterizada por el ángulo α .

Estudios de la cantidad de material presente en la zona modificada y fuera de ella nos proporcionan valores que, considerando los márgenes de error, son similares. Para llevar a cabo una semicuantificación definimos el espesor equivalente t como el cómputo de todo el material de islas repartido en una imagen (su volumen total dividido por el área de la imagen). El resultado es la transformación en una capa continua de todo el material disperso en forma de islas cuyo espesor supone una herramienta útil para valorar las fluctuaciones de material de una zona a otra. Utilizando este método, el análisis de distintas zonas dentro y fuera de la zona indentada apunta a que el grosor equivalente en ambos casos es aproximadamente $t \sim 0,35 \pm 0,05$ nm. Este número es del orden esperado para soluciones de 0,008 M de concentración como las aquí empleadas.

Ahora bien, la comparación a simple vista de las imágenes de la zona indentada y no indentada evidencia dos situaciones muy diferentes: apenas hay nanoparedes con su eje largo perpendicular a la línea de indentación, esto es, $[01-1]\text{CGO} // [010]\text{LAO}$ (ver, para mayor claridad, el esquema de las orientaciones de la nanopared en la Fig. 4-6 (c) y la Fig. 4-7). Las estructuras laberínticas formadas por la unión de nanoparedes ortogonales, que han sido presentadas en la sección anterior (ver Fig. 4-8), no se generan en la zona nanoindentada. En efecto, la presencia de estas nanoparedes, que por simplicidad llamaremos también “perpendiculares a la línea”, se halla inhibida en la zona indentada y suman sólo 4 de un total de 53 nanoparedes en la imagen (b) de la Fig. 4-9 (un 7,5%). Con el objetivo de extraer números más generales se midieron más zonas y se abarcaron mayores áreas (como la de la Fig. 4-10) para concluir que, efectivamente, la proporción de una orientación (90- 95%) supera ampliamente la de la otra (5- 10%). Fuera de la zona nanoindentada, al contrario, las poblaciones de ambas orientaciones están muy igualadas (~50%) (Fig. 4-9 (a), por ejemplo).

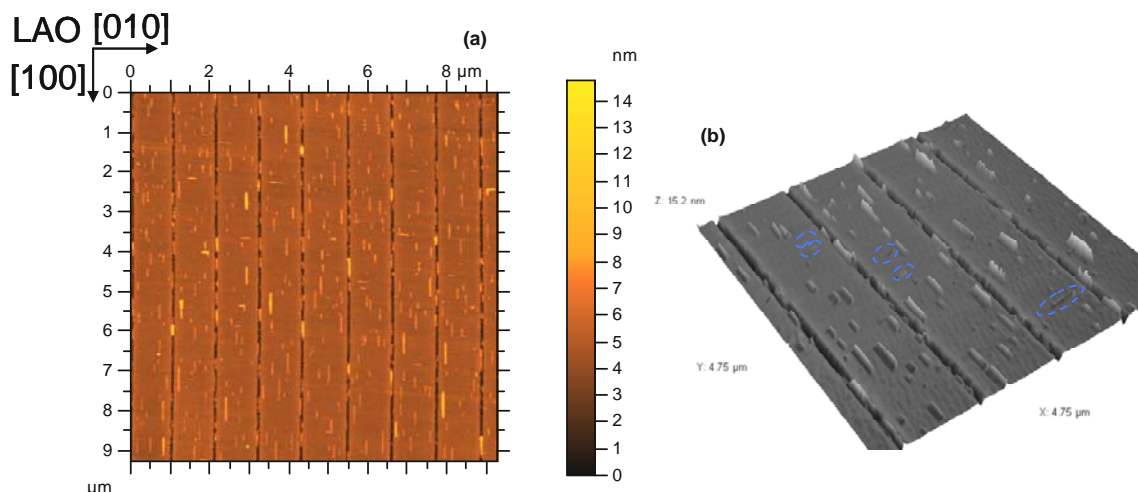


Fig. 4-10: (a) Imagen de topografía de $9,3 \mu\text{m} \times 9,3 \mu\text{m}$ de la zona con líneas de indentación en que se confirma el predominio de la orientación $[01-1]\text{CGO} // [100]\text{LAO}$. (b) En el detalle tridimensional de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ se han marcado las únicas nanoparedes de orientación opuesta para mayor claridad. La proporción de nanoparedes paralelas a la línea de indentación es del 90-95% frente al 5- 10% de la orientación opuesta.

Estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en experimentos de nanoindentación como los que se mencionaron en la Introducción muestran la presencia de lazos de dislocación y de otros defectos en la zona del material inmediatamente debajo de donde se realiza la nanoindentación. Además, se observa que la influencia de la deformación mecánica inducida se ex-

tiende bajo la superficie del material en torno a 7- 8 veces la profundidad de la huella y alrededor de 1,5 veces su anchura en la dirección lateral, tal y como se ilustra en la imagen de sección transversal de TEM de la Fig. 4-11 [131].

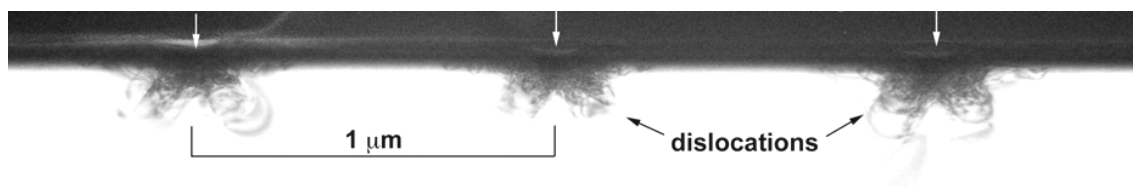


Fig. 4-11: Imagen en sección transversal de TEM en campo claro de nanoindentaciones realizadas a 0,4 mN de carga sobre un sustrato de GaAs(100). Las flechas blancas indican la posición de las huellas en la superficie [131].

Por lo tanto, sabemos que inmediatamente debajo de nuestras líneas de indentación tendremos también la mayor deformación del material, deformación que a su vez se extiende más allá de este punto en todas las direcciones del material. De hecho, en nuestro caso, la influencia de la deformación mecánica parece abarcar más que 1,5 veces la anchura de la línea de indentación en el plano XY porque en la totalidad de la zona entre líneas, de 1 μm de longitud, se está inhibiendo la formación de nanoislas perpendiculares y modificando el natural equilibrio entre nanoparedes de distinta orientación. En estos momentos se están llevando a cabo experimentos de TEM en los sustratos nanoindentados con el fin de estudiar el tipo y alcance de la deformación ejercida.

Para evaluar hasta qué punto la orientación de la línea de indentación puede estar influyendo la de las islas se realizaron experimentos con líneas orientadas $\sim 20^\circ$ respecto a la dirección [100] del LAO. En la Fig. 4-12 se presentan tres imágenes de 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ de AFM de distintas zonas de una misma muestra. En (a) se aprecia la distribución estándar de nanoparedes ortogonales con poblaciones de nanoislas horizontales y verticales cercanas al 50% y con la tendencia a unirse y formar las estructuras laberínticas propias de una zona libre de indentaciones. La imagen (b) exhibe la frontera que separa la zona con líneas de indentación de aquella sin líneas y pone de manifiesto el sorprendente efecto de las líneas: la mitad izquierda libre de modificación mecánica aparece con la disposición habitual de nanoislas ortogonales mientras que en la zona indentada tan sólo se ve una de las dos orientaciones, la [01-1]CGO//[100]LAO. Este cambio en las orientaciones es muy brusco, tiene lugar en apenas la media micra que separa la zona indentada de aquella libre de indentaciones. En (c) se observa otra parte de la zona indentada donde el porcentaje de nanoparedes [01-1]CGO//[100]LAO asciende al 90%. Estos surcos a 20° respecto a la dirección [100] del LAO tienen una profundidad $d \sim 6 \pm 1 \text{ nm}$ y anchura $w \sim 180 \pm 20 \text{ nm}$ que se traduce en un ángulo α de zanja de entre 3° y 4° .

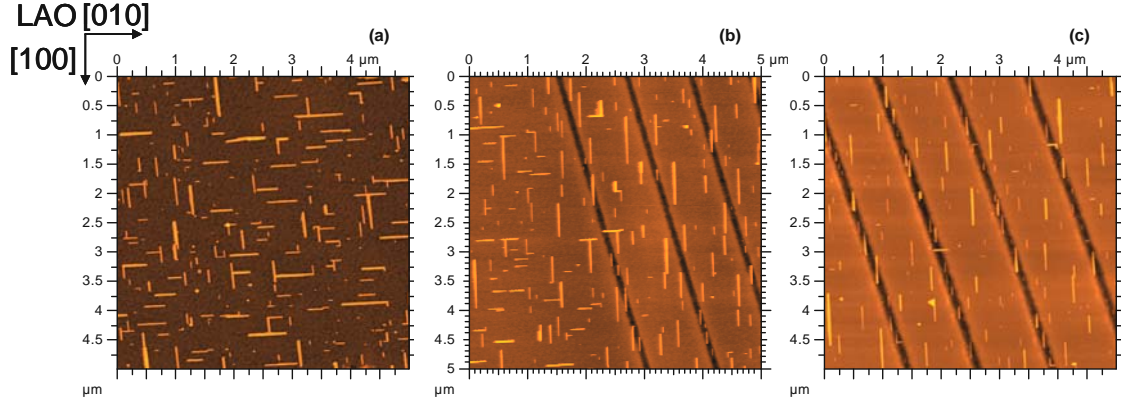


Fig. 4-12: Imágenes AFM de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de distintas zonas de una misma muestra. (a) Zona libre de indentaciones. Zona con las líneas de indentación realizadas a carga de $0,25\ \text{mN}$ (c) y exhibiendo la frontera entre ambas (b). Las líneas tienen unas dimensiones $d \sim 6 \pm 1\ \text{nm}$ y $w \sim 180 \pm 20\ \text{nm}$. La escala en z es de $20\ \text{nm}$.

Los resultados obtenidos señalan que la deformación anisotrópica inducida en el sustrato de LAO(001) degenera en una única las dos posibles orientaciones de nanoparedes existentes. La orientación favorecida es además aquella con su eje largo c formando el menor ángulo posible con la dirección de rayado. La presencia mayoritaria de estas nanoparedes (verticales en las imágenes AFM mostradas) indica no sólo la anisotropía inducida por la indentación sino también el solapamiento entre los campos de deformación generados por cada una de las líneas. Efectivamente, las zonas de $1\ \mu\text{m}$ de extensión que separan las líneas (que, recordemos, miden un máximo de $200\ \text{nm}$ de anchura) exhiben una orientación preferente de nanoislas a pesar de que en estos lugares el sustrato exhibe las terrazas atómicamente planas igual que lo hace en zonas no indentadas (es decir, no hay efecto de topografía debido a las líneas). En vista de esto proponemos que la superposición de los campos de deformación provenientes de cada línea es responsable de la alteración de la energía del sistema (a través de su término de deformación elástica) y del consiguiente resultado experimental. En la sección 4.2.4 retomaremos estos argumentos y demostraremos su importancia modificando la zona efectiva de deformación al variar la carga y/o la distancia entre líneas.

A pesar de que se ha favorecido una de las orientaciones, las dos presentes son las mismas que las que se muestran fuera de la zona indentada. Es decir, no obtenemos nanoparedes alineadas con la indentación 20° respecto de la orientación cristalográfica $[100]$ del LAO. Ello demuestra que no es posible forzar a la isla a adoptar unos valores de desacople radicalmente distintos de los que naturalmente genera su autoensamblaje y concluimos por tanto que la orientación de las nanoparedes viene precisamente impuesta por el autoensamblaje a que da lugar el crecimiento heteroepitaxial de estas nanoestructuras.

4.2.2 Influencia de la línea de indentación en la localización de las nanoparedes (011)-CGO: el papel de la curvatura

En la Fig. 4-13 se compara una zona libre de líneas de indentación con otra indentada, ambas pertenecientes a la misma muestra y con las líneas generadas paralelas a la dirección $[100]$ LAO. Observamos cómo además de las nanoislas y del rayado se distinguen también los escalones del

sustrato. En este caso el experimento de indentación se realizó con carga aplicada de 0,1 mN resultando en líneas de profundidad $d \sim 3 \pm 1$ nm y anchura $w \sim 70 \pm 20$ nm lo que da lugar a unos valores de ángulo α de media un par de grados por encima ($\alpha \sim 4,5^\circ - 6^\circ$) de los mostrados hasta ahora. Las dimensiones de las nanoparedes son las habituales, con ejes cortos alrededor de 60 nm y ejes largos que alcanzan algo más de la media micra así como alturas que no superan los 10- 12 nm. Aunque la distribución de tamaños de nanoislas es similar en ambas imágenes sí se llega a apreciar una tendencia hacia nanoislas de mayores ejes largos en la zona indentada.

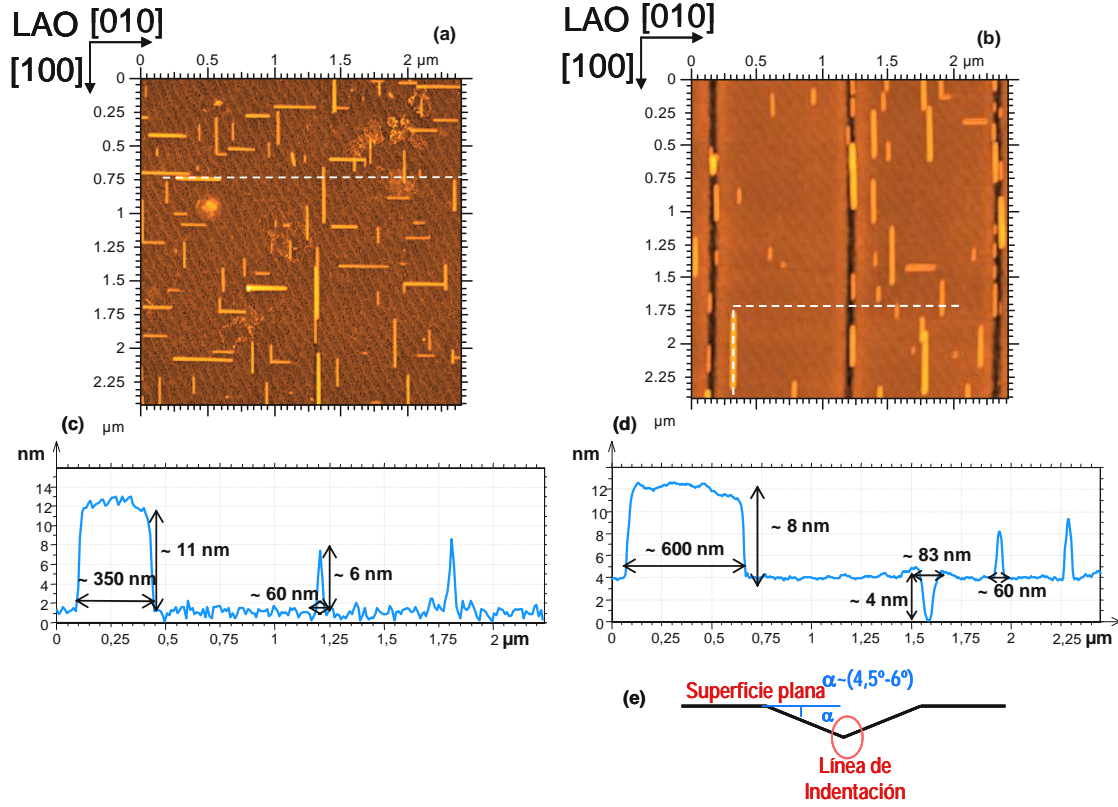


Fig. 4-13: Imagen AFM de $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ de una zona sin indentar (a) y de un área con líneas de indentación a 0,1 mN de carga (b) con sus correspondientes perfiles (c) y (d) donde se indican las dimensiones de nanoislas e indentación. Las líneas tienen una $d \sim 3 \pm 1$ nm y $w \sim 70 \pm 20$ nm que se traducen en ángulos α comprendidos entre $4,5^\circ - 6^\circ$ (e). La escala en z es de 20 nm.

Como se aprecia en la Fig. 4-13 (b) la población de nanoparedes perpendiculares a la línea es muy inferior en esta zona indentada (de un escaso 6% frente al 50% en la zona no indentada mostrada en la Fig. 4-13 (a)). Pero, además de la generación selectiva de una de las dos orientaciones, que ya hemos descrito, tiene lugar otro fenómeno interesante: las nanoparedes tienden a situarse en los bordes de la línea de indentación, y, dependiendo de las características concretas de la zanja, hemos visto que también en el interior de las mismas. Esto es precisamente lo que se quiere resaltar en la Fig. 4-14. En las imágenes (a) y (b), detalles de $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ (la matriz de líneas es la misma que la de la Fig. 4-13) se aprecia con nitidez la localización de las nanoislas en los cantos del surco de indentación. De hecho, en la zona de la línea encontramos nanoparedes paralelas (ambas con $[01-1]\text{CGO}/[100]\text{LAO}$) que llegan a situarse muy cerca la una de la otra, situación que rara vez se presenta en una zona de fuera de la indentación. En esta última la tendencia normal es o bien la de generar estructuras laberínticas mediante la unión de nanoparedes ortogonales o bien, en el caso de nanoparedes paralelas muy cercanas, la de unirse en sus

extremos formando estructuras más largas (ver en la imagen (c) los ejemplos de esto señalados en recuadros). Lo que no hallamos en esta zona mecánicamente no modificada son nanoparedes largas paralelas y muy próximas a otras mucho mas pequeñas (ver recuadro blanco en (a)), ni tampoco nanoparedes de muy similar tamaño la una frente a la otra (recuadro azul en (b)). Es decir, el borde de la línea indentada está ejerciendo de punto de anclaje de las nanoparedes hasta el punto en que consigue vencer la tendencia natural que estas tienen de unirse por sus extremos, manteniéndolas muy cerca y paralelas entre sí.

Otro hecho que se desprende del estudio de esta y otras muestras es que de entre las pocas nanoparedes perpendiculares que hallamos en la zona con líneas prácticamente ninguna cruza estos surcos, como si supusieran barreras que les impidiera a las islas alcanzar el lado opuesto. La veracidad de esto se constata analizando áreas grandes como la de $9,3 \mu\text{m} \times 9,3 \mu\text{m}$ de la Fig. 4-10 donde de las más de 100 nanoislas que contabilizamos situadas sobre las líneas indentadas sólo se distingue una que sea horizontal, con su correspondiente orientación $[01-1]\text{CGO} // [010]\text{LAO}$, y que cruce la zanja. De la observación de una serie de imágenes con líneas de indentación de similares características morfológicas se desprende que sólo el 0,5- 2% del total de las nanoparedes se sitúan con la orientación perpendicular y sobre la línea.

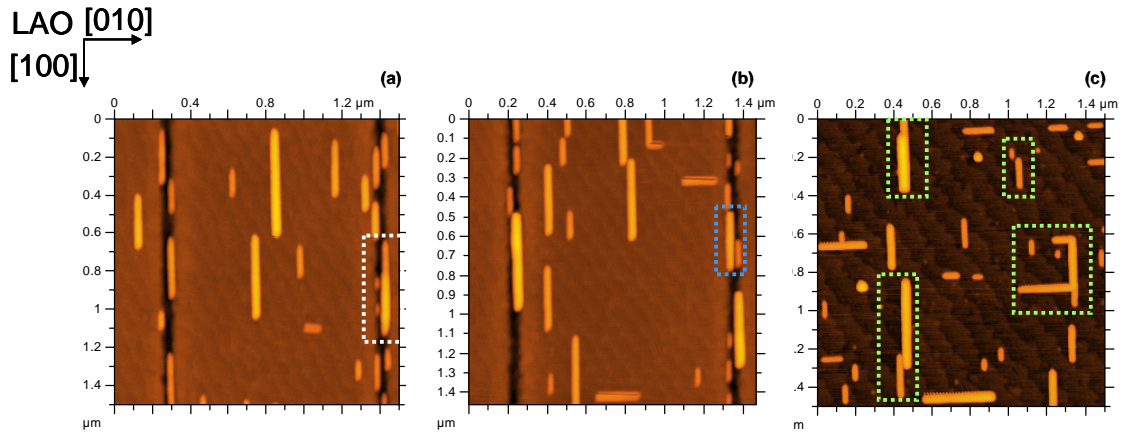


Fig. 4-14: Imágenes de $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ de AFM de la zona indentada a $0,1 \text{ mN}$ ((a) y (b)) y de fuera de la indentación (c) de la misma muestra que la de la Fig. 4-13. En (a) y (b), además de la presencia mayoritaria de la orientación $[01-1]\text{CGO} // [100]\text{LAO}$, se remarca la localización de las nanoparedes en los bordes de la línea lo que modifica los procesos habituales de coalescencia entre islas que tienen lugar en zonas libres de indentación (c). La escala en z es de 14 nm en todas las imágenes.

En el Capítulo 1 fue introducido el concepto de curvatura (κ) del sustrato en los términos de energía de una isla y se vio que esta κ inducía mínimos locales de energía dependiendo de la concavidad o convexidad del sustrato así como de la naturaleza compresiva o extensiva del desacoplo entre isla y sustrato (ver sección 1.2, [67]). Ello implicaba el incluir en los términos de energía de intercara isla- sustrato y en la energía de deformación elástica las dependencias correspondientes con el término de curvatura:

$$E_{\text{isla}} = E_{\text{superficie}} + E_{\text{intercara}}(\kappa) + E_{\text{def.elástica}}(\kappa^2, \varepsilon^2) + \dots$$

Ec. 4-2

La energía de intercara está relacionada con el enlace químico entre átomos de la superficie del sustrato y de la isla y se ve reducida cuando esta se sitúa en una concavidad (Fig. 4-15). La ra-

zón es que la mayor proximidad entre los átomos vecinos del sustrato implica el aumento de la energía de enlace químico y la consiguiente disminución de la energía de intercara.



Fig. 4-15: La energía de intercara es menor en una concavidad que en una superficie plana.

Por otro lado, la energía de deformación elástica proveniente del desacoplo entre las redes cristalinas de isla y sustrato disminuye cuando la isla se sitúa en una convexidad (en caso de deformación compresiva) o en una concavidad (si la deformación de la capa o isla es extensiva). En el caso del CGO sobre LAO en que la deformación es compresiva (sección 4.1.3.), esto sucede porque la red del sustrato está deformada de antemano en la convexidad y como aquí el parámetro de red es mayor que en una zona plana no deformada, la celda de CGO se encontrará sujeta a una menor compresión por parte del sustrato y será menor su energía de deformación (Fig. 4-16).

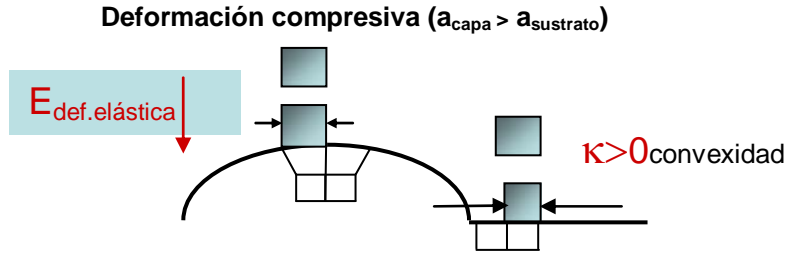


Fig. 4-16: La deformación a la que está sujeta la red del CGO en una superficie plana (flechas grandes) es mayor que si la celda se coloca en una convexidad (flechas pequeñas), lo que supone la disminución de la energía de deformación elástica en este último caso.

De modo que, atendiendo a estos argumentos, las zonas con una determinada curvatura (cóncava o convexa) serán zonas favorables de localización de las nanoislas. El peso relativo de estas dos contribuciones sugiere la aparición de mínimos locales de energía allá donde tienden a situarse las nanoparedes.

En nuestro caso concreto las zanjas de la figura estudiada (Fig. 4-14) tienen un tamaño aproximado de 4 nm de profundidad y 80 nm de anchura, lo que representa un ángulo $\alpha \sim 5,7^\circ$ respecto al plano del sustrato. Esto puede aproximarse (Fig. 4-17) a una curvatura κ que aumentará su valor cuanto mayor sea el ángulo α . El fondo de la zanja presenta la misma desviación α respecto de la superficie plana luego estaríamos hablando de una curvatura idéntica pero de signo contrario, es decir, de una concavidad.

Las nanoparedes se sitúan mayoritariamente en los márgenes de la línea indentada, venciendo incluso la aparente repulsión entre las de igual orientación que impide que éstas se sitúen tan cerca como lo hacen al colocarse a ambos lados de la línea indentada. Experimentos adicionales han sugerido que la zona cóncava, esto es, el fondo de la zanja, también es un mínimo local donde la nanopared se sitúa con cierta aunque menor preferencia (ver Fig. 4-17).

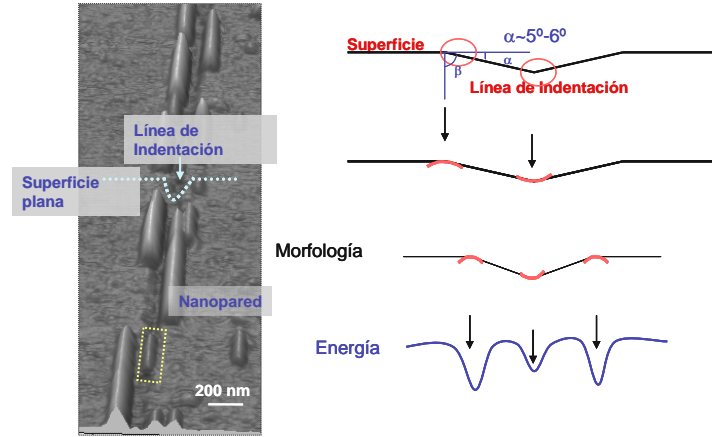


Fig. 4-17. Imagen de AFM en tres dimensiones de las nanoparedes situadas con preferencia en los márgenes de la línea de indentación. Notar también la nanopared colocada en la concavidad (en amarillo). La escala en z es de 20 nm. En la derecha se esquematiza la morfología cóncava o convexa de la zona indentada y su condición de mínimos locales de energía allí donde las nanoislas prefieren colocarse.

Como hemos observado y discutido, el efecto de la deformación anisótropa inhibe la presencia de nanoparedes con orientación perpendicular a las líneas de indentación. Del pequeño porcentaje de estas nanoparedes que contabilizábamos (por ejemplo en la Fig. 4-10), veíamos además que muy pocas atraviesan el surco de indentación (ninguna, en los ejemplos de la Fig. 4-14). En el contexto de la curvatura que hemos introducido ahora, una nanopared con su eje largo paralelo al surco de indentación ([01-1]CGO//[100]LAO) tendría una proporción mucho mayor de sí misma localizada en un mínimo de energía que si se situara horizontal a esta línea de indentación (Fig. 4-18). Esto proporciona una explicación plausible al hecho observado de que tan sólo un porcentaje de entre 0,5%- 2% de las nanoparedes presentes en la zona indentada atravesen el surco de indentación.

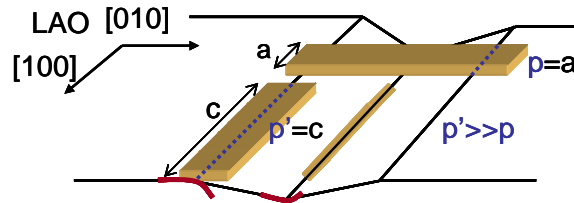


Fig. 4-18: Esquema de las disposiciones posibles de la nanopared en la línea indentada. Aquella a lo largo del borde ([01-1]CGO//[100]LAO) sitúa toda su longitud c en un mínimo local de energía mientras que la denominada horizontal ([01-1]CGO//[010]LAO) tan sólo su eje corto a . La presencia de una tercera nanopared da cuenta de la existencia de otro lugar preferente en la concavidad.

En la muestra de la Fig. 4-19 las nanoparedes más extensas sobrepasan en su eje largo la micra de longitud y presentan además una aglomeración de nanopuntos sobre los que ejercen de foco de atracción. La situación de nanoparedes tan desarrolladas indica un estadio más avanzado de la evolución del sistema, aspecto que se ha analizado en mayor profundidad en el otro trabajo en curso [82]. La convivencia de nanoislas de ambas orientaciones se reproduce a pocas micras de la zona indentada (ver imagen (b)) mientras que, tal y como sucedía en la muestra de la Fig. 4-12, las líneas de indentación, orientadas 20° respecto de la dirección [100]LAO, favorecen una sola de las dos posibles direcciones. En este caso, sin embargo, las nanoparedes tienden a colocarse sobre las líneas de indentación, dejando la zona que separa las zanjas visiblemente más vacía.

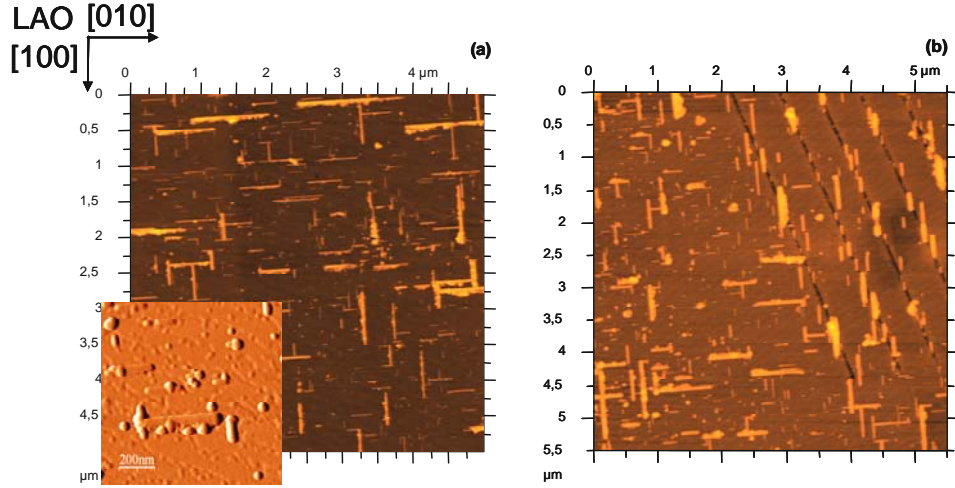


Fig. 4-19: Imagen de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de AFM de las zonas sin indentar (a) e indentada (b) de una misma muestra. En el detalle inferior izquierda de (a) se presenta la imagen de amplitud de una nanopared con nanopuntos aglomerados. Las líneas de indentación de (b) tienen unas dimensiones de profundidad $d \sim 4 \pm 1\ \text{nm}$ y anchura $w \sim 70 \pm 20\ \text{nm}$. La escala en z es de $25\ \text{nm}$ en ambas imágenes.

En imágenes de mayor resolución como las de la Fig. 4-20 apreciamos mejor el posicionamiento de las nanoparedes sobre las líneas de indentación. En esta ocasión, aunque pocas, se encuentran también nanoislas $[01-1]\text{CGO}/[010]\text{LAO}$ (horizontales en las imágenes) que cruzan las líneas. De hecho, el estudio de distintas áreas demuestra que el porcentaje de nanoparedes horizontales que atraviesa las zanjas es bastante superior ($\sim 10\%$ - 20%) al que veíamos en el caso de líneas de indentación de similares características paralelas a la $[100]$ del LAO (donde no llegaba a ser del 2%) (Fig. 4-10, Fig. 4-14).

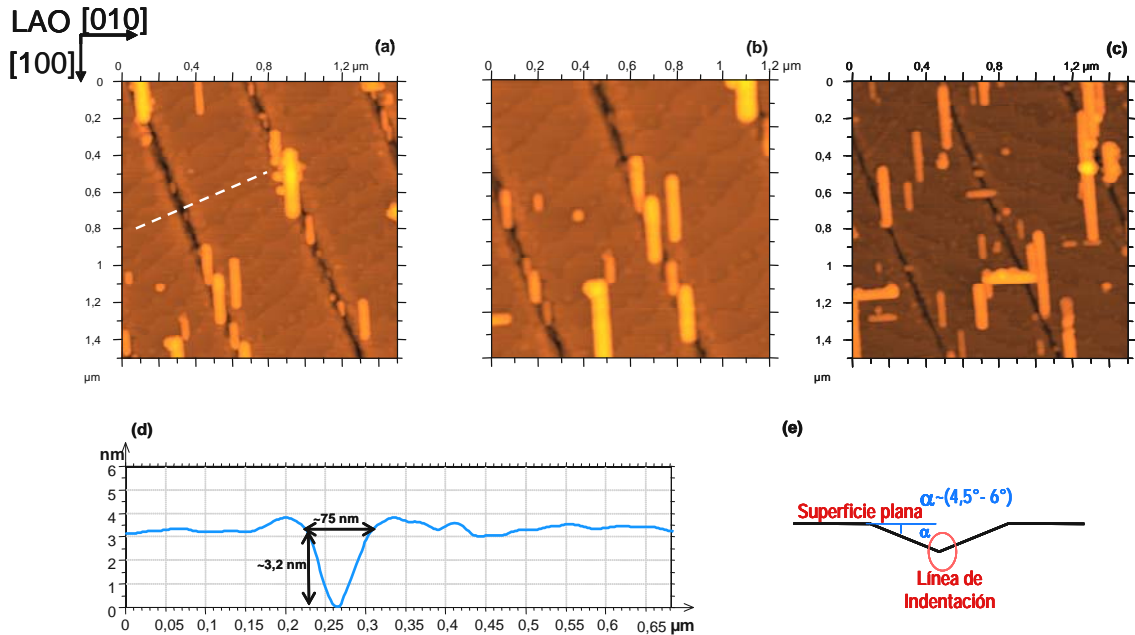


Fig. 4-20: (a), (b) y (c) Imágenes de AFM mostrando la tendencia de las nanoparedes a situarse sobre la línea de indentación con la orientación preferente $[01-1]\text{CGO}/[100]\text{LAO}$. En un 10% - 20% de los casos aparecen nanoparedes con la orientación opuesta que atraviesan la línea de indentación. El perfil (d) indica el orden de las dimensiones de estos surcos que dan lugar a un ángulo α comprendido entre $4,5^\circ$ y 6° (e). La escala en z es de $25\ \text{nm}$ en todos los casos.

En el marco de lo explicado anteriormente, si consideramos los mínimos locales presentes en las zonas de curvatura distinta de cero, es decir, en los márgenes y en la profundidad de la línea indentada que señalamos en párrafos anteriores, resulta que el segmento p de pared que se localice en el denominado mínimo seguirá siendo mayor si la nanoisla se sitúa con su eje largo c c//[100]LAO (ver Fig. 4-21) a que si lo hace con la orientación opuesta. Esto se expresa gráficamente bajo estas líneas donde se aprecia que para $\gamma \sim (0^\circ, 45^\circ)$, p' será superior a p por simples razones de trigonometría.

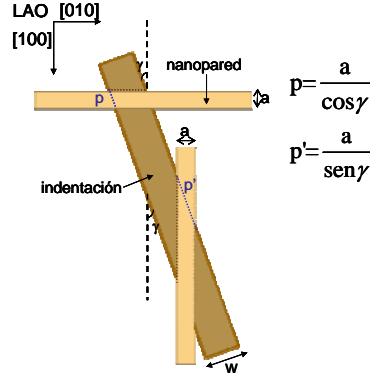


Fig. 4-21: Ilustración de una línea de indentación de anchura w y dos nanoparedes de orientación opuesta vistas desde arriba. La línea está rotada un ángulo γ respecto de la $[100]$ del LAO. Se indica también la porción p de cada una de ellas que se posiciona sobre el mínimo de energía situado en el margen de la indentación. $p' > p$ para ángulos agudos. En la ilustración, γ equivale a 20° con lo que $p' = 2,7p$.

De los argumentos expuestos se esperaría que una línea de indentación trazada a 45° respecto de la dirección $[100]$ del sustrato no favoreciera ninguna de las orientaciones ni en el caso de las nanoislas situadas sobre la indentación ni tampoco en las zonas intermedias entre cada raya individual (el campo de deformación anisótropo tendría la misma contribución en las dos direcciones posibles de las islas). Esto es lo que precisamente se desprende de la imagen de AFM del experimento ideado para confirmar nuestra hipótesis: la línea de indentación, de un ángulo característico α de entre $1,5^\circ$ y 2° , no parece influir en ningún caso ni la orientación ni tampoco la posición de las nanoparedes, tal y como se deduce del estudio de la Fig. 4-22.

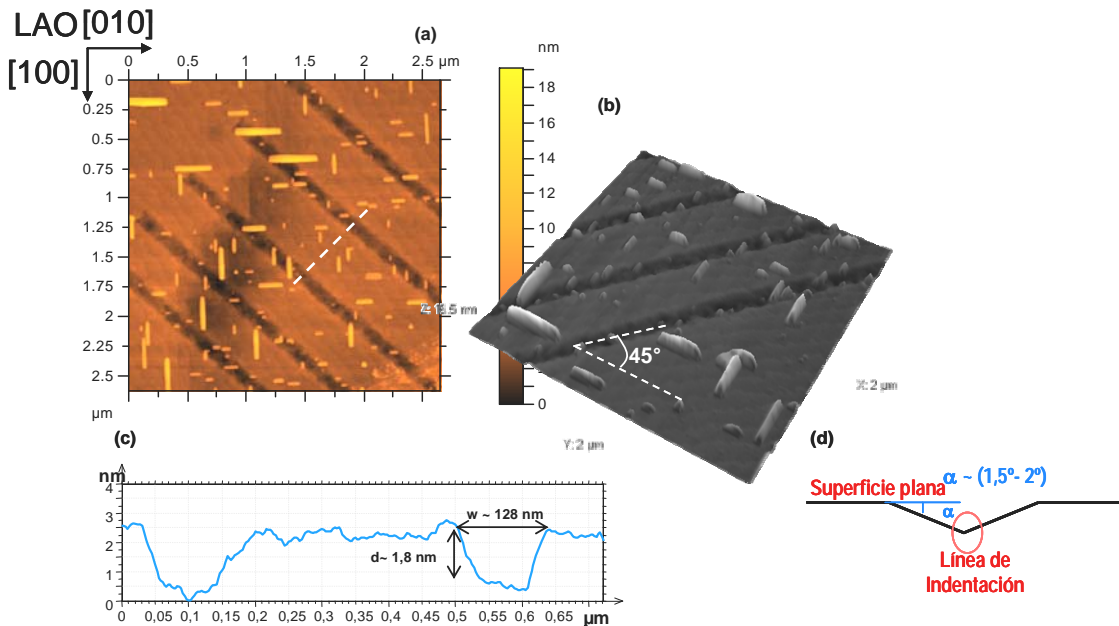


Fig. 4-22: (a) Imagen de $2,6 \mu\text{m} \times 2,6 \mu\text{m}$ de AFM de una zona con líneas orientadas 45° respecto de la $[100]$ LAO. En (b) se indica la orientación de las líneas respecto de la dirección $[010]$ LAO y en el perfil (c) las dimensiones típicas de las líneas de indentación que dan lugar a ángulos α de entre $1,5^\circ$ y 2° (d). El porcentaje de nanoparedes $[01-1]$ CGO//[100]LAO y $[01-1]$ CGO//[010]LAO es equivalente.

De los resultados hasta ahora expuestos concluimos que, en primer lugar, la deformación inducida por las líneas de indentación afecta a la población de nanoparedes potenciando aquella con el eje largo $[01-1]$ CGO formando el menor ángulo posible con la dirección de la línea y que, en segundo lugar, los bordes de estas líneas son lugares donde la curvatura favorece la localización de las nanoparedes. Por otro lado, se ha comprobado que en unos casos la tendencia a situarse en los márgenes convexos (Fig. 4-14) o sobre las líneas (Fig. 4-20) es más acentuada que en otros (Fig. 4-9, Fig. 4-12). El análisis de experimentos a distintas fuerzas aplicadas y con líneas de indentación de diferentes características en el que se profundizará en la sección 4.2.4 sugiere que la morfología de la zanja inducida es el factor clave que determina estas diferencias. Concretamente y con los datos mostrados en este apartado, observamos que es en el caso de indentaciones más abruptas, con ángulos α superiores a 5° , que las islas se sitúan con mayor preferencia sobre los cantos de las líneas (Fig. 4-13, Fig. 4-14 y Fig. 4-20), mientras que, en zonas modificadas más “suaves” (α inferiores) esta tendencia es menor. Proponemos, por tanto, que el efecto de anclaje que la curvatura ejerce sobre las nanoestructuras se acentúa cuanto mayor es la misma.

4.2.3 Influencia de las huellas de nanoindentación sobre la localización de nanoparedes (011)

Queremos resaltar aquí una vez más la importancia de la curvatura en la localización de las nanoparedes crecidas en atmósfera reductora y en particular presentamos aquí los resultados concernientes al modo que en el Capítulo 2 llamamos de indentación. En él, la punta Berkovich penetra con cierta carga sobre el sustrato para después retirarse generando un único “punto” de deformación de ciertas dimensiones.

La Fig. 4-23 muestra una matriz de huellas de indentación realizadas a carga de 0,4 mN y espaciadas $1 \mu\text{m}$ de distancia. Observamos la tendencia de las nanoparedes a localizarse en la convexidad definida por la arista de la marca indentada, que en la imagen se sitúa paralela a la dirección $[010]$ del LAO. Los nanopuntos que se observan se obtienen en ciertas ocasiones y sugieren estadios más iniciales de la evolución del sistema. De hecho, estos nanopuntos desaparecen de la muestra absorbidos por las nanoparedes tras un recocido de la misma, tal y como se comprueba en la Fig. 4-24.

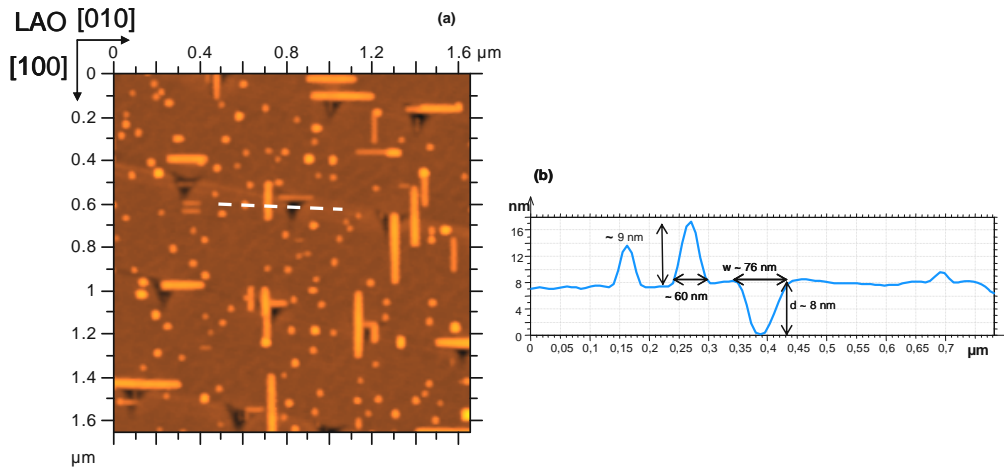


Fig. 4-23: (a) Imagen AFM de $1,8 \mu\text{m} \times 1,8 \mu\text{m}$ de una matriz de nanoindentaciones a 0,4 mN de carga con huellas de profundidades $d \sim 8 \pm 2 \text{ nm}$ y anchuras $w \sim 75 \pm 20 \text{ nm}$ (b). La orientación $[01-1]$ CGO// $[010]$ LAO tiende a localizarse en la arista de la huella paralela a la $[010]$ LAO. La escala en z en (a) es de 35 nm.

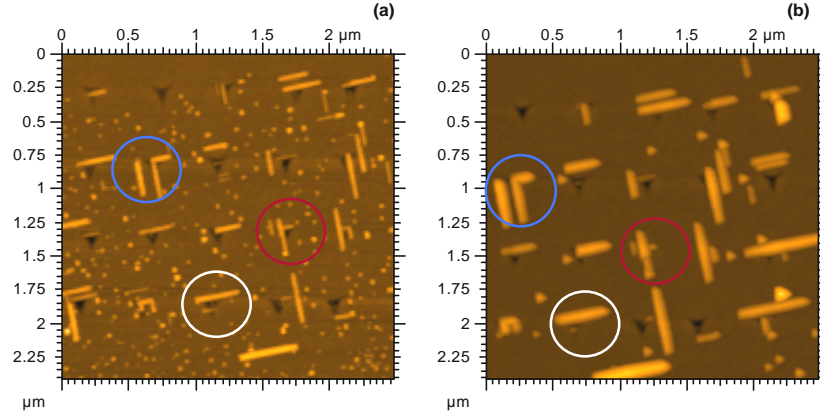


Fig. 4-24: Imagen de AFM de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ de la matriz de nanoindentaciones tras un tratamiento de 30 minutos a 1000°C en Ar-H_2 (a) y después de otro recocido adicional en idénticas condiciones (b). Los nanopuntos desaparecen pero no las nanoparedes. Las dimensiones laterales en (b) están distorsionadas por la convolución de la punta (defectuosa) y la isla e impiden valorar el aumento real del tamaño de las nanoparedes tras el segundo recocido.

La localización de las nanoparedes se puede explicar atendiendo tan sólo a argumentos de curvatura, equiparando las convexidades en las aristas de la huella de indentación a la situación descrita para el caso de la línea de indentación que se discutió a lo largo de la sección 4.2.2. De este modo, las nanoparedes tenderían a localizarse con la orientación $[01\bar{1}]\text{CGO} // [010]\text{LAO}$ en la arista de la nanoindentación paralela a la $[010]\text{LAO}$ y con la opuesta $[01\bar{1}]\text{CGO} // [100]\text{LAO}$ en las dos aristas que forman 30° respecto a la $[100]\text{LAO}$ (ver Fig. 4-25 (b)). Estas predicciones se cumplen en casos como los que se señalan con recuadros en la Fig. 4-25 (a).

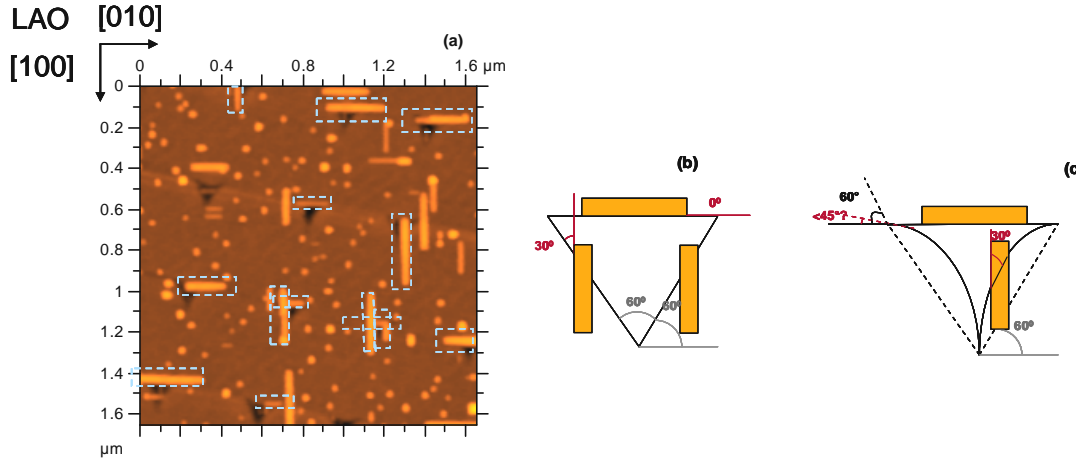


Fig. 4-25: (a) Imagen AFM de la zona nanoindentada (Fig. 4-23). Se indican con recuadros las nanoparedes que se localizan según la disposición prevista por los argumentos de curvatura ilustrada en (b). (c) Desviación de la huella de indentación (línea continua) de la geometría ideal Berkovich (línea punteada).

Sin embargo, la forma de las indentaciones no coincide exactamente con la de un triángulo equilátero perfecto y la morfología particular de la huella se desvía de la geometría perfecta *Berkovich* mostrando un aspecto similar al dibujado en la ilustración (c) de la Fig. 4-25. Debido a las pequeñas dimensiones ($d < 20 \text{ nm}$) de las deformaciones generadas, la recuperación elástica del material tras la indentación tiene un peso importante que podría explicar la forma de las huellas esquematizada en (c). Los tratamientos térmicos posteriores pueden también estar influenciando la reconstrucción de la forma de la huella. Son necesarios análisis de AFM a mayor

resolución con el fin de caracterizar mejor la indentación y su influencia en la localización de las nanoparedes.

Estos resultados manifiestan la necesidad de conocer la extensión y la forma de la deformación que ya subrayamos para el caso de la anisotropía inducida por las líneas de indentación. La generación de este conocimiento mediante herramientas como el TEM capaces de incidir en estos aspectos es un objetivo que se pretende alcanzar próximamente.

4.2.4 Influencia de la carga de indentación sobre las nanoparedes (011)-CGO

En párrafos anteriores hemos propuesto que las características morfológicas de la línea de indentación son claves a la hora de determinar si las nanoislas se verán más o menos atraídas por las zonas donde la curvatura está modificada. También hemos analizado la influencia que la deformación asociada a estas líneas tiene sobre las orientaciones de las nanoparedes. La posibilidad que tiene la técnica de nanoindentación de emplear distintas fuerzas nos proporciona ahora una herramienta adecuada para estudiar en mayor profundidad cómo afectan los diferentes tipos de líneas de indentación a la organización de las nanoparedes. Para ello, hemos variado las cargas aplicadas en las líneas dando lugar a surcos de distintas características y hemos analizado los resultados obtenidos.

En la Fig. 4-26 (a) y (b) se comparan dos imágenes AFM de líneas de indentación separadas 1 μm de distancia entre sí y realizadas a 0,1 mN y 0,05 mN de carga, respectivamente. Esto se traduce en zanjas de profundidad $d \sim 3 \pm 1$ nm y anchura $w \sim 70 \pm 20$ nm en un caso y dimensiones en torno a $d \sim 1,5 \pm 0,5$ nm y $w \sim 50 \pm 10$ nm en el caso de menor fuerza. El ángulo α que caracteriza las zanjas disminuye para menor carga aplicada ($\alpha \sim 4,5^\circ - 6^\circ$ a 0,1 mN frente a $\alpha \sim 3^\circ - 4^\circ$ a 0,05 mN) y debido a que la redondez de la punta Berkovich se acentúa cuanto más pequeña es la profundidad (ver Fig. 4-26).

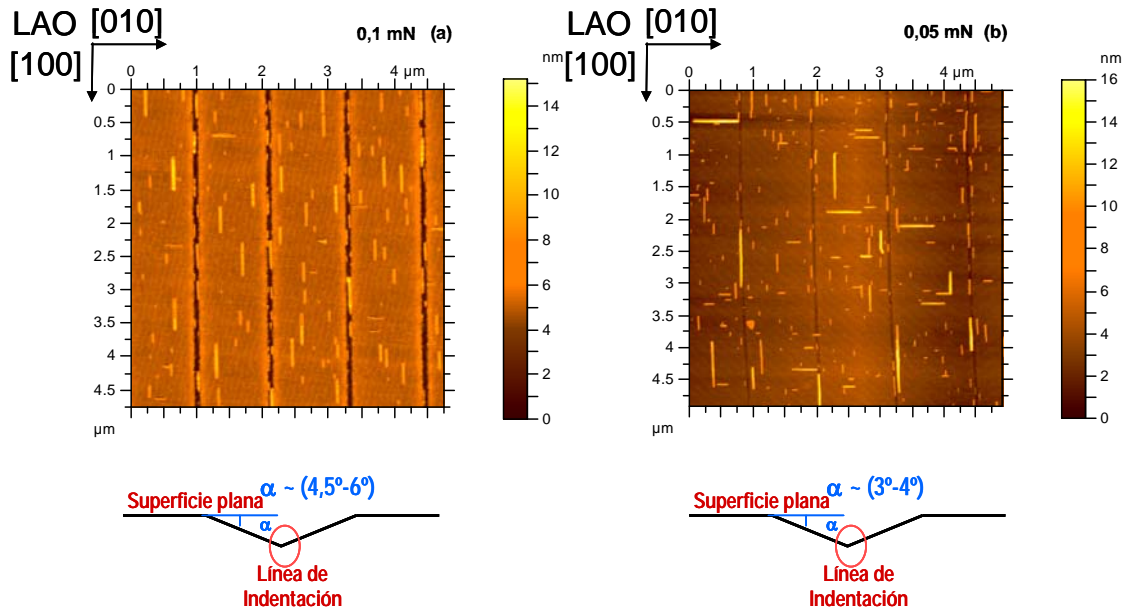


Fig. 4-26: Imágenes AFM de 5 μm x 5 μm de líneas de indentación a 0,1 mN (a) y 0,05 mN (b) de carga aplicada. En ambos casos las líneas están separadas 1 μm de distancia. El ángulo α que caracteriza los surcos disminuye de valores de entre $4,5^\circ - 6^\circ$ para 0,1 mN a $3^\circ - 4^\circ$ para fuerza de 0,05 mN.

La presencia mayoritaria ($\sim 90\%$) de la orientación $[01-1]\text{CGO}/[100]\text{LAO}$ y la localización de nanoparedes en los márgenes de la línea que se observan en el rayado a $0,1\text{ mN}$ se ha discutido en las secciones 4.2.1 y 4.2.2. Nos concentramos ahora en que la situación es muy distinta en el caso de menor carga.

Efectivamente, del estudio de la Fig. 4-26 (b) extraemos que el número de nanoparedes paralelas y perpendiculares en las **zonas comprendidas entre líneas** es aproximadamente el mismo (55% frente a 45%); no se extingue ninguna de las dos orientaciones. Estos resultados sugieren que la deformación mecánica debido a la indentación tiene menor alcance y que no tiene lugar la superposición de los campos de deformación de dos líneas de indentación contiguas. Es decir, la deformación anisotrópica se restringe a las cercanías de las líneas y su extensión disminuye con menor carga aplicada. Ello conlleva que en el caso de $0,05\text{ mN}$ las nanoparedes muestren su tendencia natural al autoensamblaje en las zonas más alejadas de las líneas y presenten ambas orientaciones formando las estructuras laberínticas.

Por otro lado, resaltamos que incluso para estas cargas tan bajas de $0,05\text{ mN}$ sí que se observa una influencia sobre la orientación y la localización de las nanoparedes en las **inmediaciones** de las líneas de indentación, algo que se observa mejor en las imágenes de mayor resolución de la Fig. 4-27. Lo primero que advertimos es que se favorece la orientación paralela $[01-1]\text{CGO}/[100]\text{LAO}$ frente a la perpendicular aunque sucede en menor medida que para fuerzas mayores (ver, por ejemplo, Fig. 4-10): en las líneas de $0,05\text{ mN}$ es mayor el número de nanoislas horizontales que se acercan a la zanja y que incluso la cruzan (marcadas en las imágenes en recuadros blancos). Además, entre las nanoislas verticales sobre los surcos, se observa (algunos ejemplos marcados en verde) que las más pequeñas se sitúan tanto en el fondo cóncavo como en los márgenes convexos, posiciones que señalamos como de mínimos locales de energía, mientras que las más grandes alcanzan dimensiones en su eje corto que superan el tamaño lateral de la zanja de indentación, de lo que resulta difícil deducir si la coalescencia comenzó en el fondo o en los laterales. Otra característica de los resultados es la tendencia a formar nanoparedes con ejes largos muy grandes en las zonas de las líneas mientras que, fuera, las dimensiones de estas islas son inferiores. Esto es lo que se recalca en aquellas señaladas en azul en la Fig. 4-27 (a) donde se aprecia incluso la unión de tres nanoislas que generan una de $1\text{ }\mu\text{m}$ de longitud y también en el alineamiento de las nanoparedes de (c), que parece va encaminado hacia la formación de un nanohilo extraordinariamente largo. Todo ello parece indicar una mayor facilidad en la coalescencia de las islas localizadas en mínimos de energía.

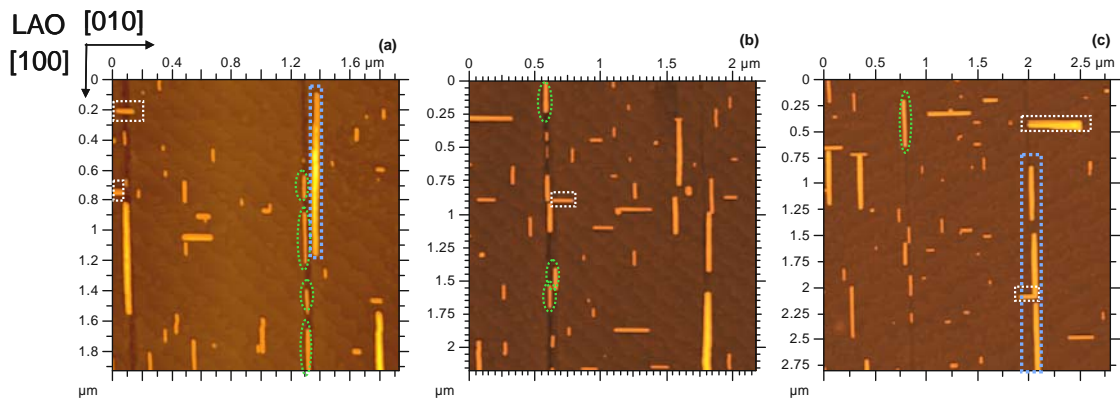


Fig. 4-27: Imágenes de AFM de distintas zonas de una matriz de líneas de $0,05\text{ mN}$. Además de la disposición de las nanoparedes detallada en el texto se observa que el surco llega en ocasiones a ser poco más que un esbozo de profundidad (ver, por ejemplo, (c)) muy inferior a la esperada de $1,5\text{ nm}$ para cargas de $0,05\text{ mN}$. Estas variaciones en las dimensiones son el resultado de la influencia de factores externos en el proceso de indentación, efectos que se manifiestan en mayor medida cuanto menor es la carga. La escala en z es de 25 nm .

El estudio de líneas producidas a mayor fuerza (0,25 mN) que las anteriores nos proporciona nuevos datos. En la Fig. 4-28 se expone una imagen de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de AFM con los surcos separados $1\ \mu\text{m}$ y con dimensiones $d \sim 6 \pm 1\ \text{nm}$ y $w \sim 100 \pm 10\ \text{nm}$ que implican ángulos α comprendidos entre $5,5^\circ$ y $7,5^\circ$. En esta ocasión hay que subrayar en los laterales de la línea la presencia de apilamiento, que toma la forma de montaña a los lados de la zanja y que he señalado en la imagen 3D de la Fig. 4-28. Este fenómeno se produce como consecuencia de ejercer una fuerza lo bastante grande como para levantar material por encima de la superficie plana del sustrato, tal y como se explicó en el apartado 3.2.1 del Capítulo 3. Se observó entonces cómo para cargas aplicadas de a partir de 0,25 mN la presencia de apilamiento era significativa además de no desaparecer tras sucesivos tratamientos térmicos. Esto es precisamente lo que se confirma en las imágenes de la Fig. 4-28 donde el sustrato de LAO está retratado después del proceso de nanoindentación y sometido después al crecimiento de nanoislas de CGO a 1000°C de temperatura durante 30 minutos. Los apilamientos alcanzados exhiben alturas de hasta la mitad de la profundidad de la zanja y anchuras no despreciables de en torno a los 50 nm.

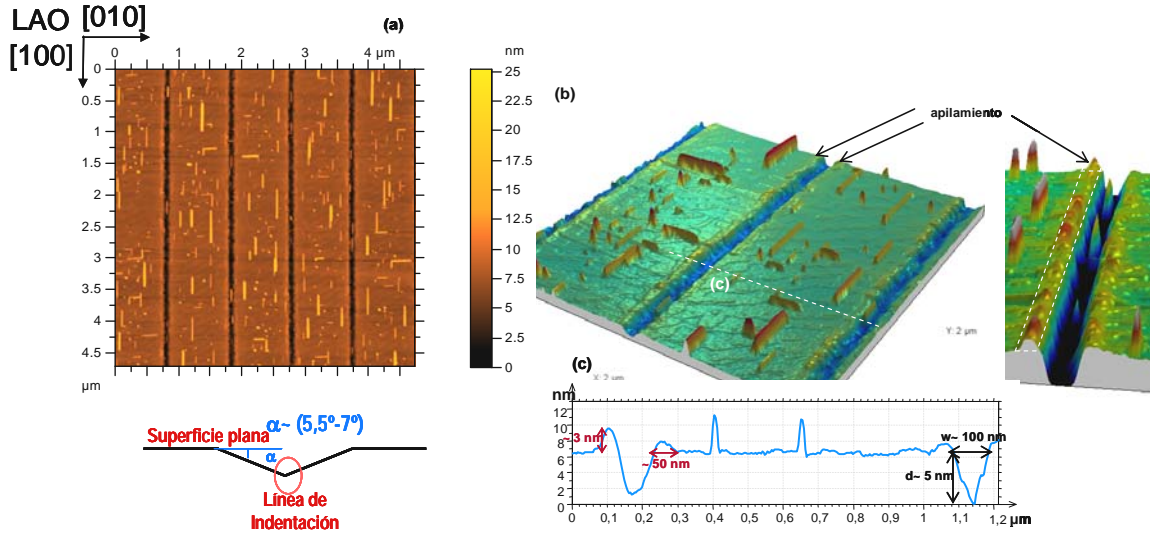


Fig. 4-28: (a) Imagen de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ de AFM de una matriz de líneas a 0,25 mN de fuerza. (b) En los detalles 3D se señalan las zonas de apilamiento y también dónde se realizó el perfil (línea punteada blanca). (c) Las dimensiones de las líneas son $d \sim 5\ \text{nm}$ y $w \sim 100\ \text{nm}$. En granate en el perfil, el tamaño que alcanza el apilamiento (3 nm de alto y 50 nm de ancho) presente en los laterales de las líneas.

La zona comprendida entre las líneas vuelve a mostrar la orientación $[01-1]\text{CGO}/[100]\text{LAO}$ favorecida frente a su perpendicular, que no alcanza el 20% del número de nanoparedes presentes. Este hecho apoya nuestra asunción de que la deformación mecánica anisotrópica inducida modifica la región delimitada por las líneas e inhibe la orientación perpendicular a las líneas de indentación. Este efecto pierde intensidad cuando disminuimos mucho la fuerza aplicada (como en el experimento a 0,05 mN) mientras que a fuerzas mayores el solapamiento entre campos de deformación es responsable de la presencia mayoritaria de una sola orientación. Ahora bien, es remarcable que la presencia de nanoparedes horizontales en las líneas de 0,25 mN sea mayor de lo que lo era en las de 0,1 mN. Esto podría ser reflejo de la compleja naturaleza de los campos de deformación bajo la zona indentada que interaccionarían dando lugar a los diversos comportamientos observados, lo que se está actualmente estudiando por medio de TEM.

Otro hecho evidente en estos experimentos a 0,25 mN es que la zona inmediata a la línea indentada está vacía de islas a ambos lados y en una anchura aproximada igual o mayor que la an-

chura de la indentación. Pareciera que las islas son expulsadas de la zona más próxima a los surcos, allá donde tiene su origen la deformación mecánica. Esta zona de exclusión resulta bastante evidente en las imágenes (ver Fig. 4-29); no encontramos ninguna nanopared que se coloque a una distancia de mínimo tres veces la anchura de la zanja ($3w \sim 300 \text{ nm}$) salvo por una significativa excepción: aquellas nanoparedes, de pequeñas dimensiones laterales ($30 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$) y de altura estándar $\sim 9 \text{ nm}$, que se sitúan en los márgenes internos de los surcos y también dentro de los mismos. Advertimos que estas nanoislas en los cantos evitan la región que denominamos de apilamiento, región que aparece completamente vacía y que sugiere que su naturaleza cristalina, aún desconocida, no permite que sean mínimos locales de energía. En resumen, las nanoparedes son expulsadas lejos de la indentación aunque las zonas de los surcos donde la curvatura genera mínimos locales de energía ejercen de puntos de anclaje donde algunas nanoislas resisten este efecto de repulsión.

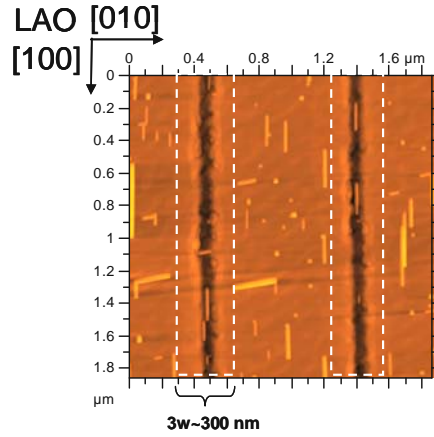


Fig. 4-29: Zona de exclusión en los márgenes de la línea indentada a 0,25 mN. La escala en z es de 22 nm.

Estos resultados permiten que volvamos críticamente la vista a lo obtenido con carga inferior de 0,1 mN (Fig. 4-30) donde reparamos en que también puede identificarse una zona de exclusión de dimensión lateral w igual que la anchura de la línea a ambos lados de ésta. Más allá de esta zona se hallan las nanoparedes y en la zona convexa que definen el canto de la línea y la superficie plana, aquellas que, por encontrarse en un mínimo local de energía, resisten la tendencia a ser expulsadas de allí. La diferencia principal respecto a la matriz de 0,25 mN es que las nanoislas en el margen han crecido más en el caso de la de 0,1 mN lo que sugiere que la repulsión es menor a menor carga aplicada, o, también, que el apilamiento, muy significativo a 0,25 mN, no es una región que pueda constituir un mínimo local de energía, a pesar de su pronunciada curvatura, evitando la coalescencia y el consiguiente crecimiento de las nanoislas cercanas.

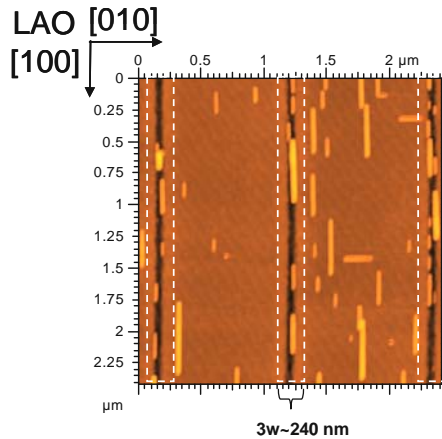


Fig. 4-30: Zona de exclusión en los laterales de la línea indentada a 0,1 mN. La escala en z es de 17 nm.

Con el objetivo de investigar mejor la presunta repulsión de las nanoislas por parte de las líneas indentadas realizamos dos matrices en las mismas condiciones de carga y en un mismo sustrato pero con líneas separadas una distancia de 1 μm en un caso y de 0,5 μm en el segundo. Los surcos generados tienen profundidad $d \sim 7 \pm 1$ nm y anchura $w \sim 160 \pm 20$ nm lo que da lugar a unos valores de ángulo α de entre 5° y 6° . La Fig. 4-31 presenta las líneas separadas la mayor distancia, una micra, donde contemplamos que las zonas entre ellas aparecen visiblemente más vacías y con la orientación paralela de nanoislas en muy alta proporción ($\sim 90\%$) respecto a la opuesta, como venimos observando hasta el momento. La posibilidad de localizar nanoislas en el interior cóncavo ya la anticipamos en nuestro modelo de mínimos locales al observar nanoislas dentro de las zanjas. Aquí el efecto es muy evidente, lo que puede deberse al hecho de que el apilamiento presente a los lados de la línea dificulte que las nanoparedes se coloquen en los cantos pero no en el fondo del surco.

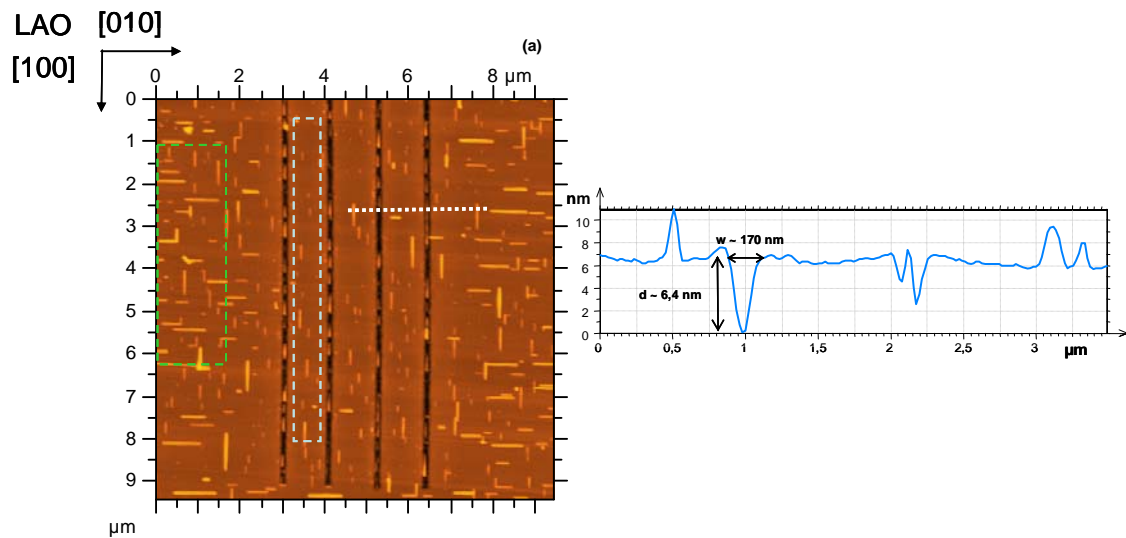


Fig. 4-31: (a) Imagen de $9,5 \mu\text{m} \times 9,5 \mu\text{m}$ de AFM de líneas separadas 1 μm de distancia. Del análisis de la cantidad de material en zonas de fuera de las indentaciones (zona representada por el área enmarcada en verde) se desprende un espesor equivalente $t \sim 0,35 \pm 0,05$ nm que contrasta con la cantidad de material entre las líneas de indentación (cuadro blanco) con un valor de espesor $t \sim 0,10 \pm 0,03$ nm. (b) Perfil a través de dos líneas de indentación: en la primera se señalan las dimensiones $d \sim 6,4$ nm y $w \sim 170$ nm y en la segunda línea se aprecia una isla dentro de la zanja. La escala en z es de 30 nm.

En la Fig. 4-32 se presenta una imagen ampliada de la matriz anterior y otra imagen de la segunda matriz que se realizó con las líneas separadas la mitad de distancia y de muy similar profundidad y anchura. La presencia de nanoparedes en el interior se repite en ambos casos pero la zona intermedia aparece prácticamente limpia de islas en el caso de las líneas más próximas. La presencia de unas pocas nanoparedes verticales pueden generar la duda de si es cierto que hay muchas menos islas o de si se trata de un efecto óptico debido a que ahora existe menos área entre líneas. No obstante, la estimación del espesor equivalente, que tiene en cuenta el área relativa, indica una diferencia de un orden de magnitud ($t \sim 0,010 \pm 0,003$ nm frente a $t \sim 0,10 \pm 0,03$ nm). Es decir, para surcos de iguales características morfológicas, la interacción entre las deformaciones provenientes de líneas situadas muy cerca es tal que impide que las islas se sitúen allí, como si hubiéramos forzado el sistema hasta el punto de provocar el colapso de los campos de deformación bajo cada línea y la consecuente expulsión de toda isla. Sin embargo, los mínimos locales de dentro de la zanja, que recalcan el papel relevante de la curvatura, resis-

ten como puntos de anclaje de las nanoislas y su presencia da un balance resultante de similar cantidad de material dentro y fuera de la zona indentada ($t \sim 0,35 \pm 0,05$ nm).

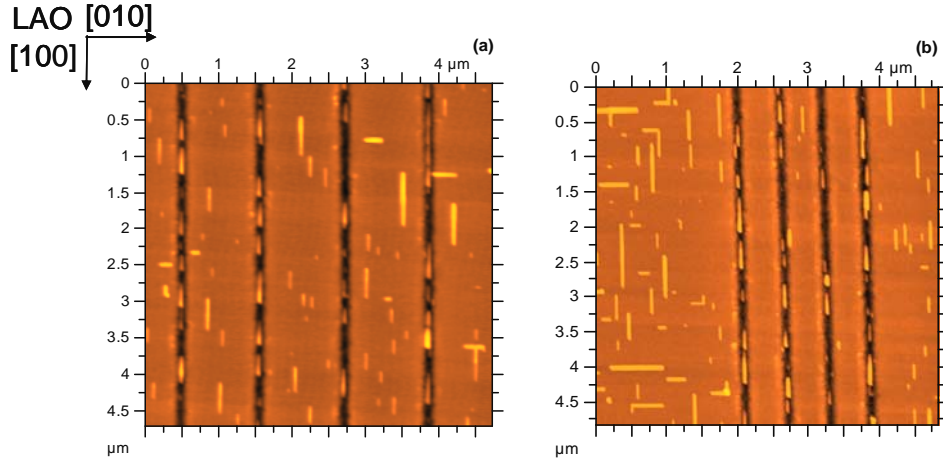


Fig. 4-32: Imágenes 5 μm x 5 μm de AFM de matrices con líneas de igual morfología separadas 1 μm (a) y 0,5 μm (b).

Para acabar de confirmar la tendencia a vaciarse de islas de la zona nanoindentada generamos zanjás a 0,5 mN de carga (profundidad $d \sim 10 \pm 1$ nm y anchura $w \sim 170 \pm 20$ nm; $\alpha \sim 6^\circ$ - $7,5^\circ$) separadas en una misma matriz 0,5 μm y 1 μm. Como se observa en la Fig. 4-33, ya no hay nanoparedes en el interior de las zanjás, luego la repulsión ha superado los mínimos locales que supone la concavidad. Además, tampoco hay islas entre las líneas separadas 0,5 μm mientras que perduran entre aquellas separadas el doble de distancia. Finalmente, fijémonos en que la disposición de las nanoparedes a pocas micras de la matriz indentada es la habitual, con la presencia de nanoparedes de ambas orientaciones en igual proporción.

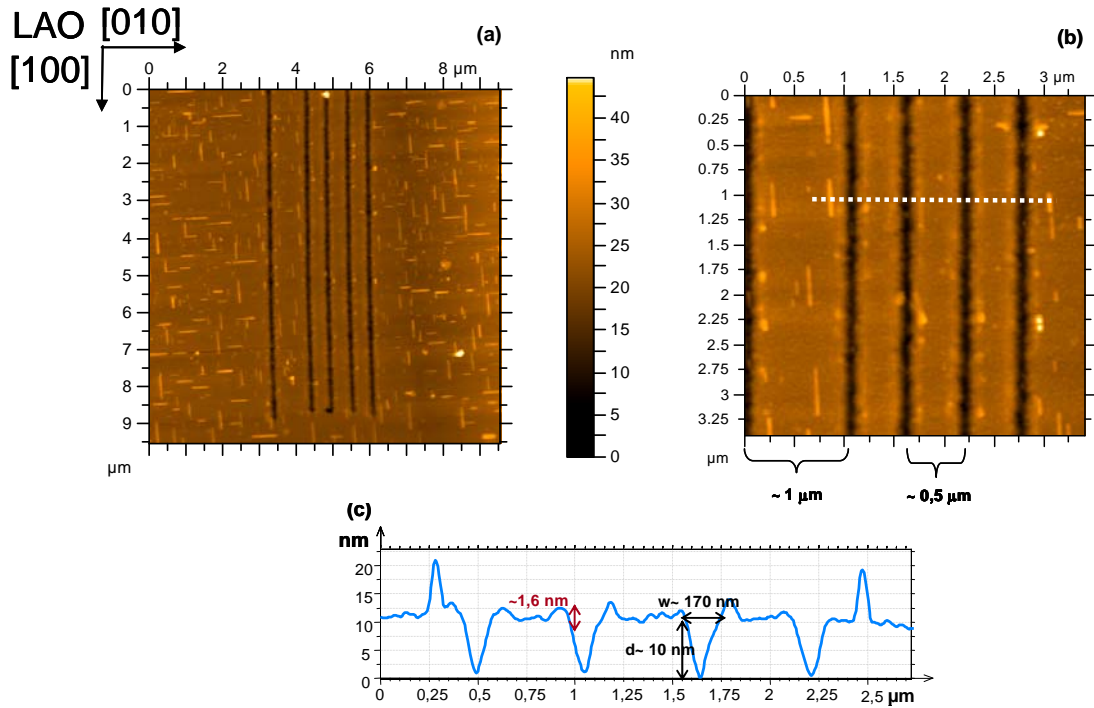


Fig. 4-33: (a) Imagen de 9,5 μm x 9,5 μm de una matriz de cinco líneas hechas a 0,5 mN. Las zonas de fuera de la indentación muestran la habitual disposición de nanoparedes ortogonales mientras que la zona con líneas ampliada en (b) aparece significativamente vacía. (c) En el perfil adjunto se señalan las dimensiones típicas de estas zanjás y también la presencia de apilamiento (en granate).

En resumen, la deformación anisotrópica generada por las líneas de indentación selecciona una de las dos orientaciones aunque a mayor carga aplicada tiende a repeler el material de sus inmediaciones. Además, las posiciones de la indentación donde la concavidad y la convexidad son relevantes constituyen lugares de localización preferente de las nanoparedes (011) que intentan resistir la repulsión a la que las somete la deformación.

4.2.5 Influencia de la zona indentada en la evolución del sistema

Un modo alternativo de comprobar el efecto de repulsión de la indentación observado a cargas mayores es mediante el análisis de la **evolución** de una misma matriz **con el tiempo**. En la Fig. 4-34 se muestra un conjunto de líneas de iguales características que las de la Fig. 4-33 ($d \sim 10 \pm 1$ nm, $w \sim 170 \pm 20$ nm) separadas $1 \mu\text{m}$ tras un tratamiento térmico de 30 minutos a 1000°C (a) y después de un segundo recocido a idéntica temperatura otros 30 minutos más (b). En el detalle a mayor resolución de la derecha se aprecia cómo se ha vaciado del todo la zona indentada. Al mismo tiempo, fuera de la matriz de líneas, la densidad también disminuye de un valor de espesor equivalente de $t_1 \sim 0,40 \pm 0,05$ nm hasta algo menos de la mitad tras el segundo recocido ($t_2 \sim 0,18 \pm 0,02$ nm). Este es el comportamiento observado en nuestro sistema de gran movilidad, que, después de tratamientos térmicos sucesivos muestra una tendencia a vaciarse de islas. Es de esperar, por tanto, que en sitios concretos de la muestra se esté produciendo la aglomeración de material que dé cuenta del que ha migrado. Nuestro objetivo es poder determinar si las zonas nanoindentadas generan un vaciado más rápido del que tiene lugar de forma habitual fuera de estas áreas debido a la evolución cinética de las islas.

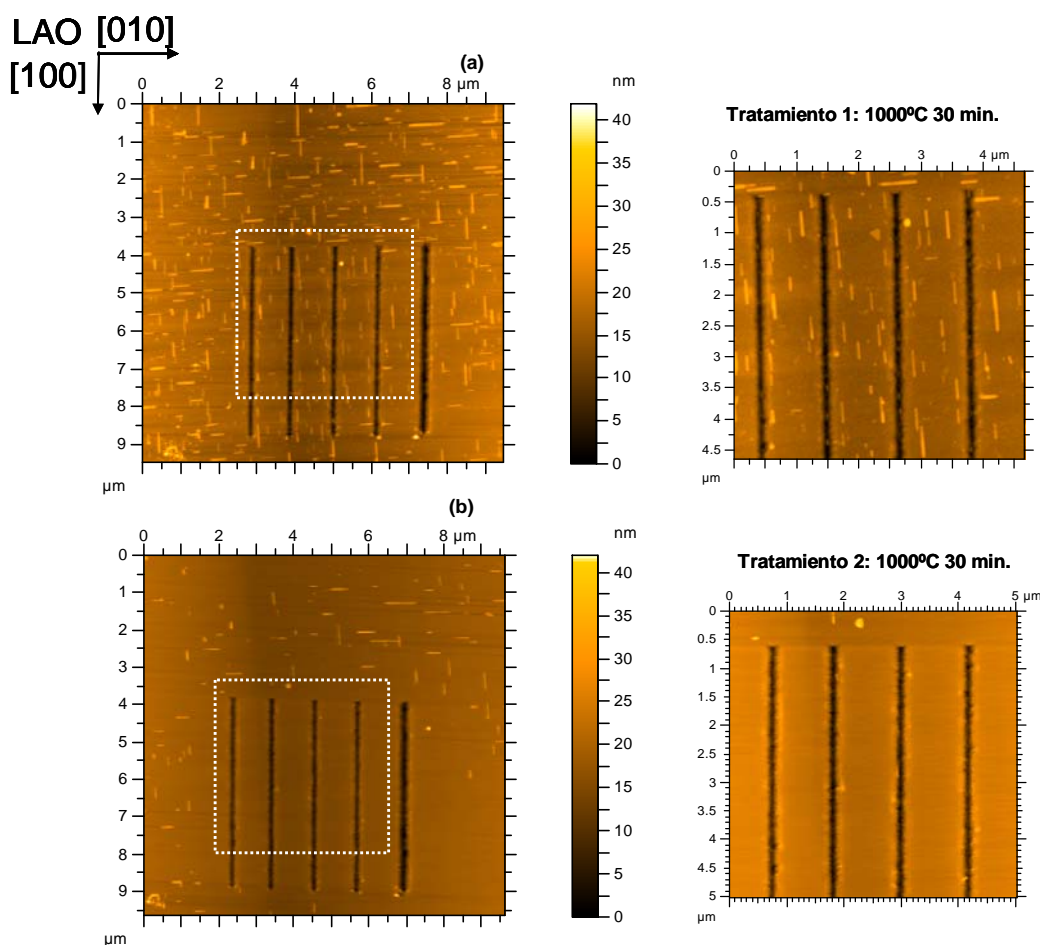


Fig. 4-34: Imágenes de AFM de la misma muestra tras dos tratamientos consecutivos. (a) Matriz de líneas de $0,5 \text{ mN}$ tras el crecimiento durante 30 minutos a 1000°C de nanoparedes de CGO en Ar-H_2 . (b) La misma zona analizada tras el segundo recocido durante 30 minutos adicionales a 1000° se muestra limpia de nanoislas en su totalidad.

Para poder establecer una cota mínima de la velocidad de vaciado son necesarias matrices que tras el tratamiento no hayan sido completamente vaciadas. En la Fig. 4-35 se compara una matriz de líneas a baja fuerza (0,05 mN) tras un primer tratamiento a 1000°C 30 min (a) y después de otro tratamiento idéntico. Pasamos de un grosor equivalente de $t \sim 0,40 \pm 0,05$ nm en la imagen (a) a otro aproximadamente de $t \sim 0,15 \pm 0,05$ nm tras los 30 minutos adicionales a 1000°C (b). Así pues, se reduce la cantidad de material respecto del primer recocido en un 62,5%. El análisis de las fluctuaciones de material en zonas de fuera de las indentaciones antes y después del último tratamiento da resultados similares a los obtenidos en zonas con líneas por lo que no podemos decir que la deformación esté acelerando el vaciado en el caso de líneas creadas a carga baja de 0,05 mN.

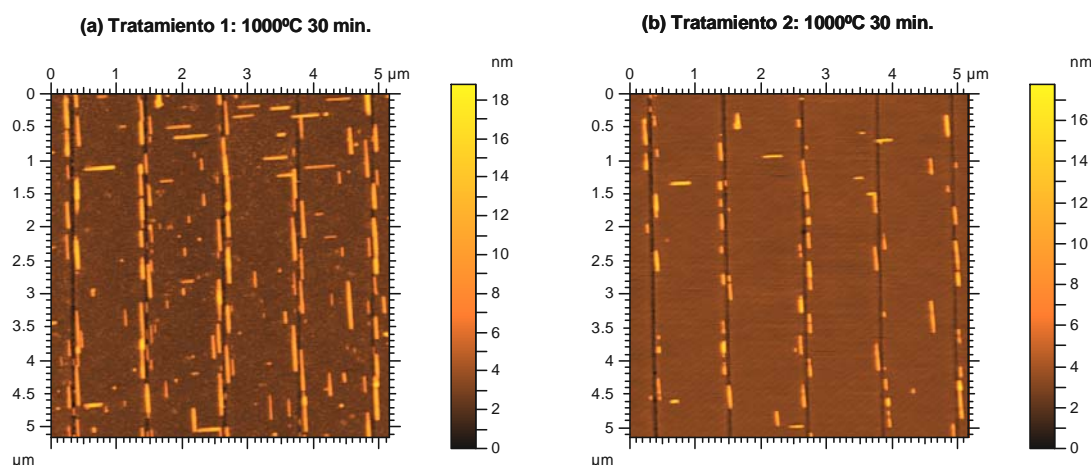


Fig. 4-35: Matriz con líneas a 0,05 mN de carga tras el primer (a) y segundo (b) recocido. Los grosores equivalentes son $t \sim 0,40 \pm 0,05$ nm y $t \sim 0,15 \pm 0,05$ nm respectivamente.

Por el contrario, el estudio de la evolución de una matriz de líneas realizadas a mayor carga (0,25 mN) en la misma muestra que la de la Fig. 4-35 proporciona una velocidad de vaciado diferente de la observada en zonas libres de indentación (imágenes de la Fig. 4-36). De un grosor equivalente mínimo estimado de $t \sim 0,20 \pm 0,05$ nm se pasa, tras los 30 minutos adicionales, a un valor de un orden de magnitud por debajo, $t \sim 0,02 \pm 0,01$ nm, lo que implica un 90% menos de material. Estos son valores muy superiores a las fluctuaciones de material observadas fuera de la zona indentada (con una reducción de $\sim 50\%$). Esto se explica debido a la mayor repulsión que ejercen las deformaciones mecánicas más grandes. Es decir, el efecto de vaciado que la zona modificada tiene sobre las nanoparedes puede modularse a través de la magnitud de la carga inducida en el sustrato y del tiempo de recocido.

En conclusión, a lo largo de la Sección 4.2 se ha presentado el efecto que las deformaciones mecánicas inducidas en el sustrato de LAO(001) tienen sobre la disposición de las nanoparedes (011)-CGO, comprobándose la selección de una de entre las dos posibles orientaciones y la presencia de nanoislas allá donde la curvatura de la indentación sitúa mínimos locales de energía. Por otro lado, la tendencia observada a cargas mayores aplicadas en el proceso de nanoindentar apunta a la repulsión de material de dichas zonas, lo que se evidencia en los análisis en función del tiempo en que las áreas indentadas a fuerzas mayores ($\sim 0,25$ mN, 0,5 mN) padecen un vaciado más rápido que otras no sometidas a deformación mecánica.

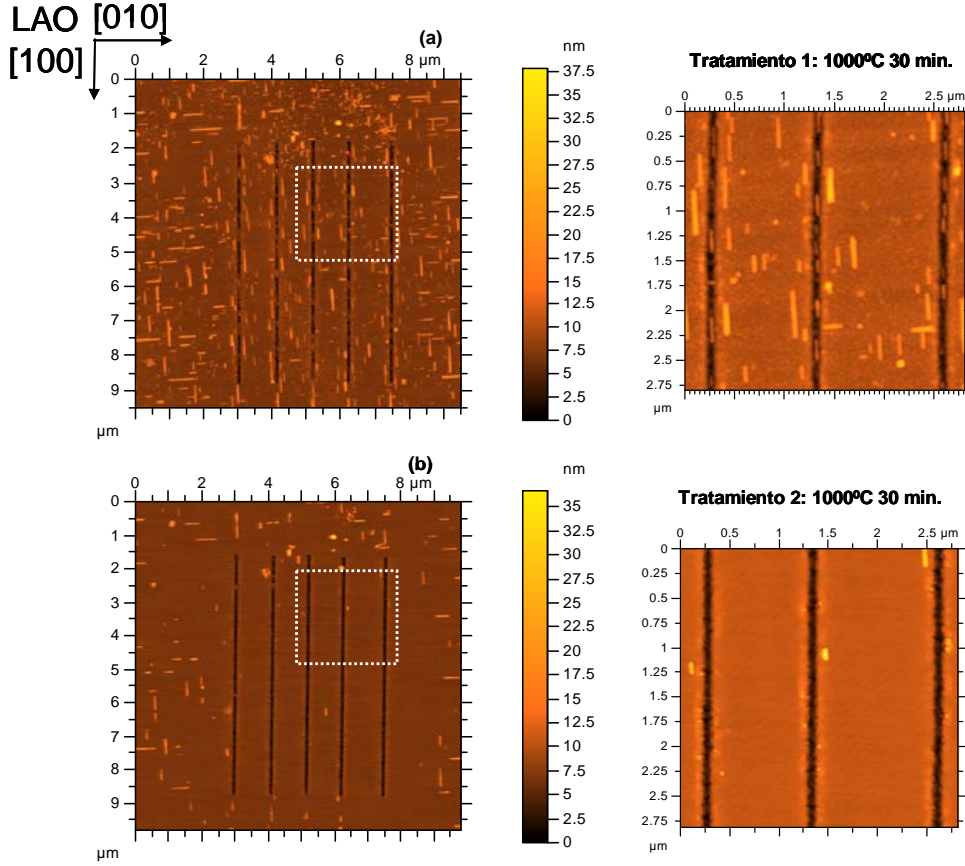


Fig. 4-36: (a) Matriz de líneas de 0,25 mN tras el crecimiento 30 minutos a 1000°C de nanoparedes de CGO en Ar-H₂. (b) La misma zona analizada tras el segundo recocido (30 minutos 1000°C) se muestra prácticamente limpia de nanoislas.

4.3 Crecimiento de nanopuntos (001)-CGO sobre sustratos de LAO nanoindentados

Hasta ahora hemos analizado el efecto de la deformación mecánica sobre las nanoparedes de CGO obtenidas tras el crecimiento en atmósfera reductora de Ar-H₂. En esta sección estudiaremos lo que sucede cuando el tratamiento tiene lugar en atmósfera oxidante dando lugar a las nanoislas isomorfas con orientación cristalográfica (001)CGO[100]//(001)LAO[100]. En la sección 4.1.3 se introdujeron las principales características de estas islas, que llamamos nanopuntos (001), sus dimensiones típicas y la orientación cristalográfica (ver Fig. 4-4). Veremos ahora qué sucede cuando son crecidas sobre el LAO previamente nanoindentado.

Para estudiar la influencia de las **líneas**, nanoindentamos con 0,1 mN de carga aplicada obteniendo líneas de $w \sim 70 \pm 20$ nm y profundidad $d \sim 3 \pm 1$ nm, separadas 1 μ m. Depositamos después la solución precursora (0,004 M de concentración) de CGO y efectuamos el tratamiento térmico de 30 minutos a 1000°C, esta vez con un flujo constante de oxígeno de 0,06 l/min. Los nanopuntos obtenidos se aprecian en la Fig. 4-37, con alturas de entre 2 y 6 nm y anchuras estimadas de en torno a 50 nm.

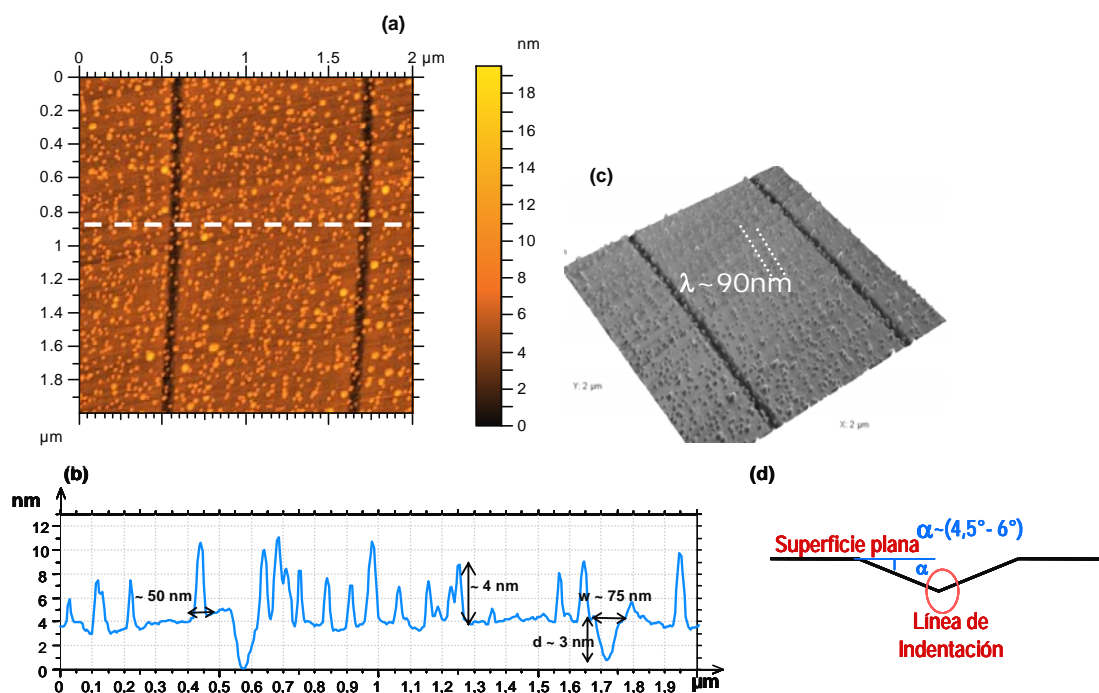


Fig. 4-37: (a) Imagen $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ de AFM de un sustrato de LAO nanoindentado a 0,1 mN de carga con nanopuntos de CGO crecidos en atmósfera oxidante. (b) En el perfil dibujado se aprecian las dimensiones de las nanoislas y de las líneas que se caracterizan por el ángulo esquematizado en (d). En la figura 3D de (c) se remarca la periodicidad espacial que sigue la disposición de las islas.

La disposición de los nanopuntos reproduce el orden impuesto por los escalones del sustrato de LAO con una periodicidad aproximada de 90 nm, orden que no parece alterarse por la presencia de la zanja de indentación. La extensión de la deformación mecánica a través del sustrato que sabemos existe debido a los experimentos en atmósfera reductora no parece aquí tener efecto alguno sobre los nanopuntos. Es posible que se genere un leve desorden en la proximidad del surco pero tampoco tenemos la resolución lateral necesaria para dilucidar lo que sucede en los 75 nm de anchura que mide la línea.

Para asegurar que el orden observado en los nanopuntos proviene exclusivamente del sustrato y que la verticalidad que vemos no tiene nada que ver con la orientación de las líneas indentadas buscamos el final de la matriz de líneas (matriz de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) y comprobamos que fuera de las indentaciones se reproduce la disposición ordenada de los nanopuntos (Fig. 4-38 (a)) manifestando la capacidad de ordenación que tienen las terrazas del sustrato (como se explicó en el apartado 4.1.3). De hecho, se aprecia claramente cómo cambia la periodicidad de las islas (Fig. 4-38 (b)), reproduciendo el cambio característico en la anchura y orientación de las terrazas de un plano de macla del LAO.

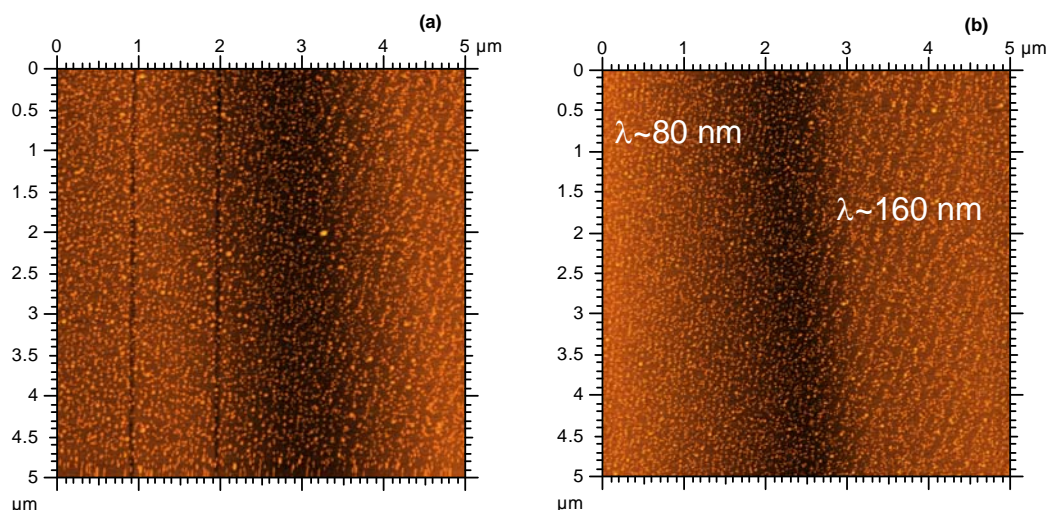


Fig. 4-38: (a) Imagen de AFM del final de la matriz con líneas de indentación. (b) El mismo plano de macla en un lugar fuera de la zona indentada. Ambas imágenes son idénticas salvo por la presencia de las dos líneas de indentación. La escala en z es de 25 nm (a) y 22 nm (b).

Esta misma muestra fue sometida a recocidos posteriores para estudiar la evolución de las nanoislas con el tiempo y ver si el efecto de la deformación provocada se reflejaba o no en estadios más avanzados de la evolución del sistema. Los resultados se recogen en la Fig. 4-39. En las imágenes mostradas no se observan variaciones apreciables en el efecto de la línea de indentación hasta ocho horas después del primer tratamiento. Cálculos de la densidad de nanoislas indican una disminución de ésta a medida que transcurre el tiempo (de $\rho \sim 390$ nanopuntos/ μm^2 tras tres horas de recocido a $\rho \sim 300$ nanopuntos/ μm^2 tras ocho horas más), lo que implica el aumento de tamaño de nanoislas concretas a expensas de la desaparición de otras más pequeñas.

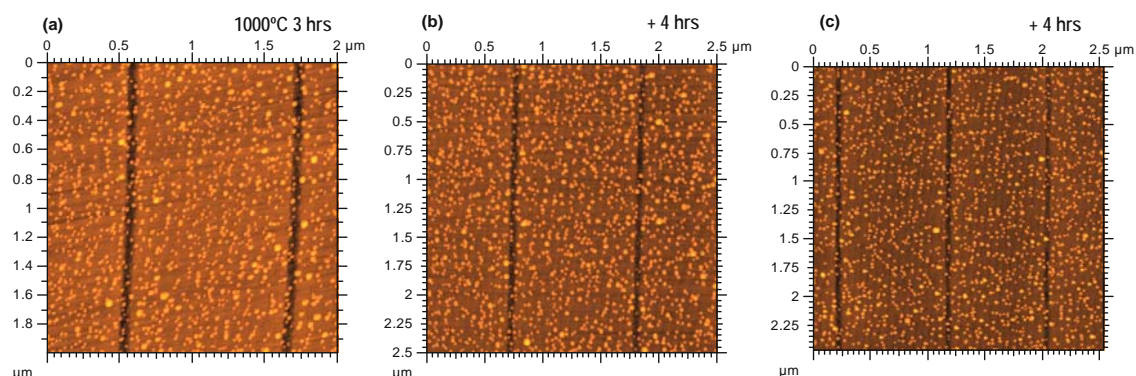


Fig. 4-39: Imágenes de AFM de la misma muestra tras sucesivos tratamientos de 3 horas (a), 4 horas (b) y 4 horas más (c) a 1000°C y flujo de oxígeno de 0,06 l/min. La escala en z es de 25 nm en todas las imágenes.

Estas observaciones dejan patente la lentitud de la cinética de los nanopuntos de CGO y cómo la anisotropía inducida en el sustrato debido a las líneas de indentación no afecta a la distribución espacial de las islas.

Repetimos el experimento descrito cambiando ahora al **modo de indentación**. De nuevo se comprueba cómo la forma de las nanoislas permanece inalterada y cómo estas islas siguen el patrón de terrazas impuesto por el sustrato. La transformada de Fourier de la imagen de AFM en la Fig. 4-40 indica, precisamente, la separación de 100 nm entre las cadenas de islas, distancia

que se corresponde con la anchura de las terrazas subyacentes. Sin embargo, esta vez parece más evidente que existe una zona de exclusión alrededor de la huella indentada donde no hay islas. La tendencia de la nanoindentación a repeler las nanoislas que concluíamos en apartados anteriores está aquí presente aunque el alcance de esta repulsión parece limitarse a muy pocos nanómetros del centro de la nanoindentación (más concretamente, a una distancia aproximada del radio del círculo que circunscribe la indentación, de en torno a 100 nm, tal y como se indica en la imagen (c) de la Fig. 4-40. En este caso, el efecto de la curvatura sobre la localización de las nanoislas evidenciado en la sección 4.2 para las nanoparedes (011) no compite con la tendencia de las islas a alejarse de la zona de máxima deformación, aunque sí consigue retener unas pocas nanoislas de muy pequeñas dimensiones que pueden apreciarse en el detalle a mayor resolución de la Fig. 4-40 (c).

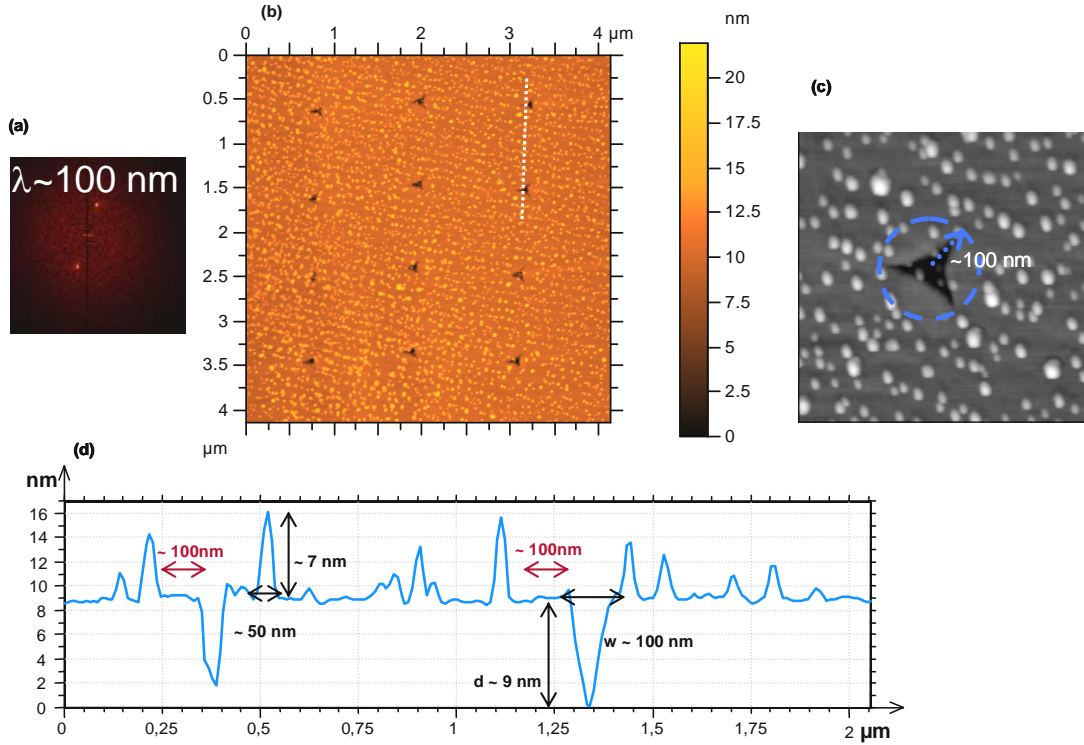


Fig. 4-40: Los máximos en la transformada de Fourier (a) de la imagen de topografía de AFM (b) indican la periodicidad (100 nm) de las cadenas de nanopuntos. Las nanoindentaciones están separadas 1 μm de distancia formando una matriz. (c) En el detalle de la nanoindentación se ha dibujado un círculo con la zona aproximada de exclusión provocada por la deformación (de 100 nm de radio). (d) Perfil señalado con la línea blanca punteada en (a) con las dimensiones $d \sim 9$ nm y $w \sim 100$ nm de nanoindentación y los tamaños de las islas. En granate, la zona de exclusión alrededor de la huella indentada.

Una constatación de que la deformación asociada a las indentaciones provoca el alejamiento de las islas la da el caso extremo de fuerzas muy grandes. En la Fig. 4-41 se muestra una indentación de profundidad 25 veces mayor (~ 220 nm) que las anteriores y que genera fractura (ver en la Fig. 4-39 (c) cómo se extienden las grietas a lo largo del sustrato). Los alrededores de esta gran huella aparecen vacíos de islas, la deformación en esos puntos debe ser tan fuerte que posiblemente inhiba incluso la nucleación de las mismas. No muy lejos de esta gran huella, sin embargo, se recupera la disposición natural de los nanopuntos que veíamos en la Fig. 4-40.

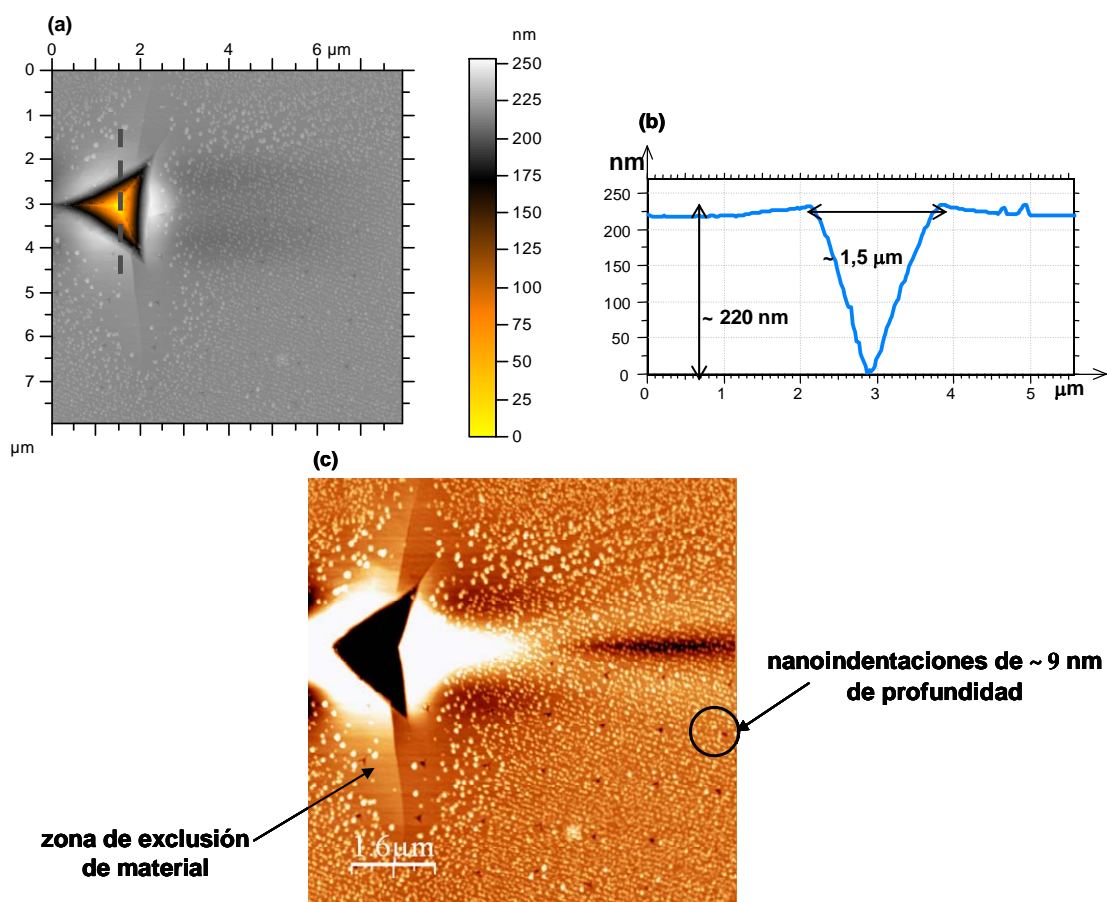


Fig. 4-41: Imagen de AFM (a) de una indentación de 220 nm de profundidad y 1,5 μm de anchura con su correspondiente perfil (b). (c) La misma imagen con una escala en z reducida (~ 50 nm) que satura los relieves más altos y más bajos para poder visualizar mejor la zona de exclusión del material y las cercanas nanoindentaciones de 9 nm de profundidad de la Fig. 4-40.

Estas pequeñas zonas de exclusión que aparecen alrededor de las nanoindentaciones no fueron observadas en el caso previo de líneas de indentación de la Fig. 4-37 y atribuimos estas diferencias a una cuestión de magnitud de la deformación. En el caso del modo de rayado se han generado deformaciones de en torno a 5 nm de profundidad y en el de indentaciones se ha llegado en cambio a casi el doble de este valor. El estudio futuro a distintas cargas aplicadas, que ya se hizo en el caso de atmósfera reductora, debería permitir confirmar estas hipótesis para el caso de los nanopuntos.

La lenta evolución de los nanopuntos generados en atmósfera oxidante se comprobó sometiendo la muestra de la Fig. 4-40 a posteriores recocidos a 1000°C de temperatura (Fig. 4-42). La densidad de nanopuntos en la zona de indentaciones tras tres horas de tratamiento es de $\rho \sim 200$ nanopuntos/μm² y desciende hasta un valor aproximado de $\rho \sim 180$ nanopuntos/μm² después de las ocho horas adicionales. No se presenta ninguna otra diferencia al cabo de las once horas de tratamiento total siendo inapreciables las variaciones atribuibles al efecto de la deformación sobre la disposición de las nanoislas de CGO. Hay que puntualizar que las diferencias aparentes entre las imágenes de la Fig. 4-42 (en la última las islas parecen más pequeñas y mejor definidas, por ejemplo) son atribuibles a las condiciones concretas de barrido en cada caso. Debemos recordar que, a tan pequeñas dimensiones, la convolución punta-nanoisla afectará al tamaño de los nanopuntos y tener en cuenta otros factores como la presencia de distintas interacciones en la medida (más o menos adherencia, fuerzas de capilaridad de mayor o menor intensidad...etc)

en el barrido concreto así como las variaciones impuestas por el empleo de distintas puntas de AFM en los distintos experimentos. Todo lo anterior impone la necesidad de cierta cautela a la hora de comparar las dimensiones de las islas en las distintas imágenes.

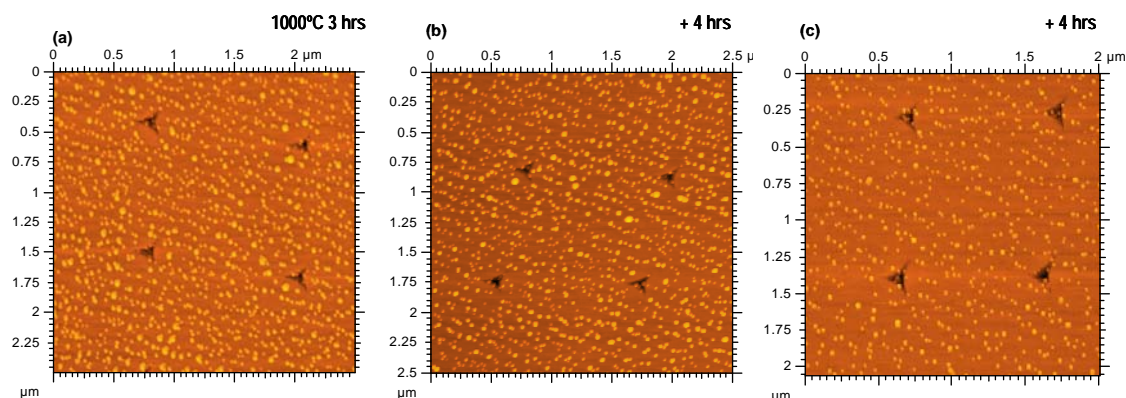


Fig. 4-42: Imágenes de topografía de AFM de la misma muestra sometida a tres tratamientos térmicos consecutivos a 1000°C bajo un flujo constante de oxígeno de 0,016 l/min. La escala en z es de 23 nm en todas las imágenes.

Al contrario de lo que sucedía con las nanoparedes (011)-CGO, en las cuales se seleccionaba una de las dos orientaciones posibles, los nanopuntos (001)-CGO, debido a su naturaleza isomorfa, no tienen la posibilidad de manifestar la anisotropía de la deformación inducida en el sustrato por las líneas de indentación. Además, independientemente del efecto de los campos de deformación en la zona comprendida entre líneas, se ha observado a lo largo de esta sección 4.3 cómo la disposición de los nanopuntos no se ve en modo alguno afectada por la presencia de la indentación: estos permanecen ordenados siguiendo el patrón de las terrazas del sustrato, tal y como sucede en las zonas libres de indentación mostradas en las imágenes (ver Fig. 4-38 (b)) y como se explicó también en el inicio de este capítulo al introducir las nanoislas (001)-CGO crecidas en O₂ (apartado 4.1.3). No obstante, la repulsión generada por la deformación sí llega a observarse en la periferia inmediata de las huellas de indentación, tendencia que se confirma para el caso magnificado de la nanoindentación de grandes dimensiones de la Fig. 4-41. Los experimentos en función del tiempo, por su parte, manifiestan la lentitud de la evolución de este sistema independientemente de la presencia de la deformación mecánica infringida.

4.4 Nanoislas de CGO sobre STO nanoindentado

En las secciones anteriores se ha presentado el estudio de las nanoislas de CGO crecidas sobre sustratos nanoindentados de LAO(001). El hecho de cambiar este sustrato por otro distinto aunque a priori de similares características constituye una motivación para investigar hasta qué punto el efecto de la deformación mecánica inducida depende de la naturaleza del sistema bajo estudio (del desacoplo determinado entre parámetros de red de isla y sustrato, de la energía de intercara...etc). La superficie del STO(001) y su acondicionamiento así como el proceso de nanoindentación sobre el mismo ha sido analizado en profundidad en el Capítulo 3. Sin embargo, es aún necesario generar más conocimiento del crecimiento de nanoestructuras de CGO sobre este material, análisis que en el caso del LAO(001) sí se ha producido [80, 82], tal y como se resume en el apartado 4.1.3. En esta sección se presentan los primeros resultados relativos al crecimiento de CGO sobre el STO(001) nanoindentado con impactantes resultados que abren la vía a un nuevo sistema rico en fenomenología donde queda patente la influencia de la deformación mecánica inducida.

En la Fig. 4-43 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos al crecer islas de CGO (solución de 0,008 M, 30 minutos a 1000°C en Ar-H₂) sobre un sustrato de STO(001) previamente tratado (tratamiento estándar) y con **líneas de indentación**. La imagen (a) presenta el aspecto de la muestra en una región cualquiera, muy lejos de la zona indentada, en (c) se observa la matriz de líneas realizadas a 0,3 mN de carga y en (b) se muestra la frontera entre ambas zonas. Esta última confirma que la disimilitud entre (a) y (c) se debe exclusivamente a la ausencia o presencia de las líneas de indentación y no a inhomogeneidades en la muestra.

En el detalle mostrado en (d) y en el perfil (e) se aprecia mejor el aspecto de las nanoislas de pequeño tamaño (de 1 a 6 nm de altura y 50 nm de dimensión lateral) que se distribuyen a lo largo de la superficie con la tendencia a seguir el orden impuesto por los escalones del STO y que llamaré nanoislas A. Por otra parte, aparecen otras estructuras (nanoislas B) con alturas muy superiores de entre 12 y 20 nm que en algunos casos alcanzan la micra de longitud y que parecen haber crecido a expensas de vaciar de islas pequeñas el área que las rodea (ver en (d) las zonas señaladas con líneas discontinuas blancas). Es importante resaltar las distintas morfologías de estas islas lo que sugiere en algunos casos la presencia de distintas orientaciones cristalinas. Es necesario, por tanto, un estudio más profundo para determinar dichas orientaciones y comprobar si se corresponden con las que la teoría predice como estables en el crecimiento del CGO sobre el STO(001) (la (001), la (011) y la (111) de fuera del plano [127]). La distribución bimodal de nanoislas pequeñas y grandes observada en la Fig. 4-43 da lugar a un espesor equivalente de $t \sim 0,20 \pm 0,03$ nm.

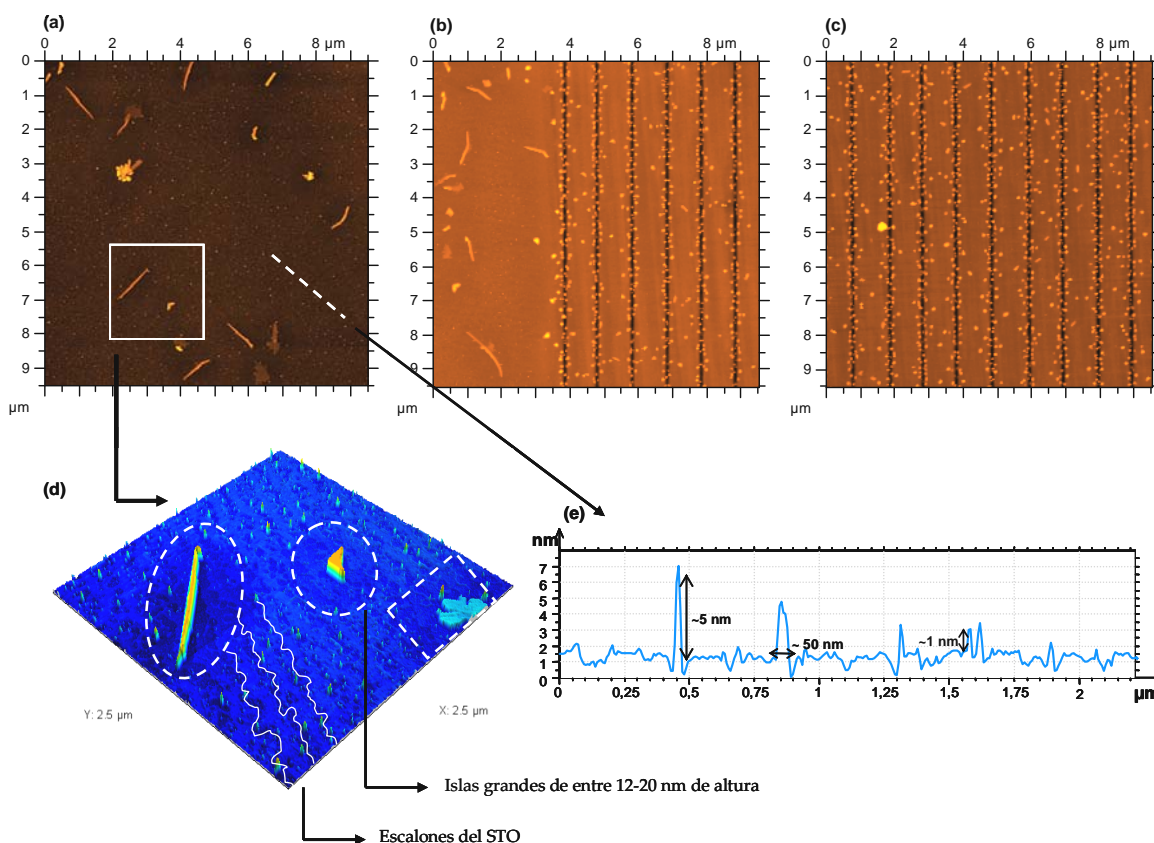


Fig. 4-43: Ejemplo ilustrativo de nanoislas de CGO crecidas sobre STO(001) nanoindentado con líneas de indentación. (a) Zona libre de indentaciones. (b) Comienzo de la matriz de líneas de indentación. (c) Detalle de $9,5 \mu\text{m} \times 9,5 \mu\text{m}$ de la matriz de líneas de $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ separadas entre sí $1 \mu\text{m}$ de distancia y realizadas a 0,3 mN de carga. La morfología y disposición de las nanoestructuras fuera de la zona indentada se aprecian más nitidamente en la figura (d) y en el perfil (e).

Esta situación contrasta visiblemente con lo observado en la zona con líneas de indentación donde lo primero que se aprecia es un cambio total en la morfología de las islas: la zona indentada aparece vacía de nanoislas A y nanoislas B alargadas. Presenta en su lugar nanoislas similares a B con forma más compacta y piramidal. En la Fig. 4-44 (a) se muestra mejor la línea de indentación (con dimensiones típicas $d \sim 8 \pm 1$ nm y $w \sim 170 \pm 20$ nm, (b)) flanqueada por nanoislas del orden de 20 nm de altura y 130 nm de tamaño lateral. El cálculo de la cantidad de material en las inmediaciones de la línea de indentación (en áreas de anchura en torno a tres veces la anchura w de la línea) y en las zonas entre líneas proporciona valores muy distintos de $t \sim 0,8 \pm 0,1$ nm y $t \sim 0,25 \pm 0,05$ nm, respectivamente. Esto evidencia lo que se percibe a simple vista: las líneas de indentación son sitio preferente de localización de islas. Si ahora se halla el espesor equivalente del total de la zona indentada (con el peso respectivo de la zona de líneas y la de entre líneas) se obtiene $t \sim 0,5 \pm 0,05$ nm que es más del doble de la cantidad de material estimada fuera de la zona indentada. Esto indica que no sólo se genera un cambio en la morfología y en la disposición de las nanoislas debido a la deformación sino que la tendencia no es la de repeler el material de la zona indentada sino que esta ejerce más bien de foco de atracción de nanoislas.

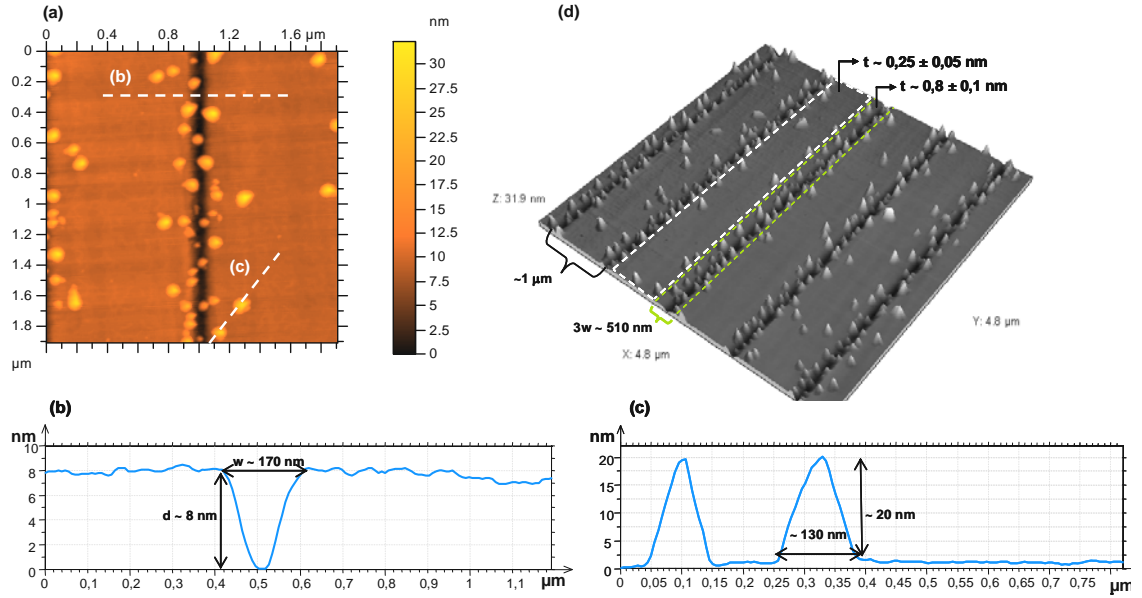


Fig. 4-44: (a) Imagen de AFM de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ donde se muestra una de las líneas de indentación a $0,3$ mN de carga aplicada con su correspondiente perfil (b). También se indican las dimensiones de las nanoislas en torno a la línea en el perfil (c). (d) El cómputo de la cantidad de material en la zona indentada ($t \sim 0,8 \pm 0,1$ nm, recuadro verde) y entre las líneas ($t \sim 0,25 \pm 0,05$ nm, recuadro blanco) pone de manifiesto que las líneas ejercen de foco de atracción de las nanoislas de CGO.

En la Fig. 4-45 se presenta otra matriz de líneas de indentación separadas $1 \mu\text{m}$ y realizadas a carga de $0,05$ mN sobre la misma muestra que la matriz a $0,3$ mN de las anteriores figuras. En este caso es aún más evidente el alineamiento de las nanoislas de CGO a lo largo de las líneas de indentación, que ahora son muy poco profundas ($d \sim 1,0 \pm 0,2$ nm y $w \sim 80 \pm 15$ nm). De hecho, la dimensión lateral de las nanoislas, que en este caso son más altas que en la matriz de mayor fuerza (~ 25 nm), es suficientemente grande (~ 140 nm) como para cubrir toda la línea de indentación. La cantidad de material en la línea y en sus márgenes es aún mayor ($t \sim 1,8 \pm 0,3$ nm) de lo que era a fuerza superior aunque el espesor equivalente teniendo en cuenta también las áreas entre líneas da un valor de $t \sim 0,5 \pm 0,05$ nm en la zona indentada igual al obtenido en el caso de

0,3 mN. Otro aspecto interesante de estos resultados es que evidencian con claridad la morfología triangular de las islas: todas ellas tienen la base en forma de triángulos rectángulos y las caras basales que forman 90° presentan dos únicas orientaciones posibles, paralela y perpendicular a la línea de indentación, es decir, a la dirección [100] del STO. Esto se traduce en cuatro posibles orientaciones de los triángulos que vienen señaladas con líneas blancas discontinuas en la imagen AFM de la Fig. 4-45 (a).

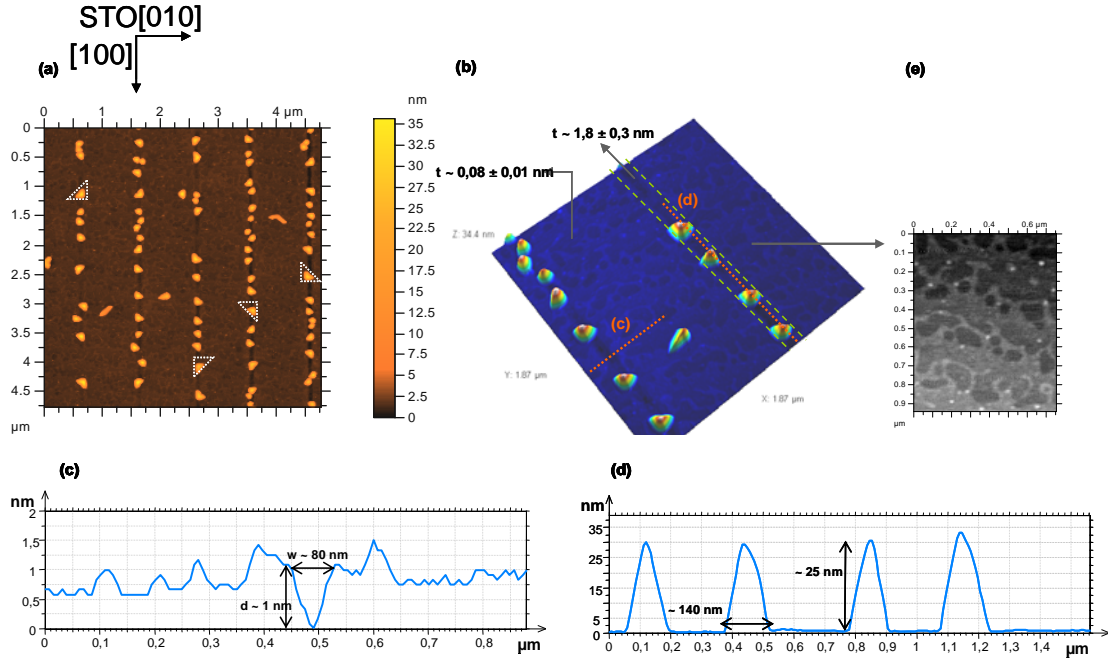


Fig. 4-45: (a) Imagen de AFM de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ de la matriz de líneas de indentación a 0,05 mN de fuerza aplicada mostrando el alineamiento de las nanoislas triangulares. Las cuatro posibles orientaciones de las nanoislas se señalan con los dibujos de triángulos en líneas blancas punteadas. (b) Imagen 3D de más aumentos de la misma matriz donde se aprecia la línea de indentación (sus dimensiones en el perfil (c)) y la morfología triangular de las nanoislas alineadas sobre esta (con su correspondiente perfil (d)). Se resalta también la presencia de los escalones del STO entre las líneas de indentación (e).

Hay que resaltar el hecho de que deformaciones plásticas tan poco profundas (ángulo α equivalente de $\sim 1,5^\circ$), que suponen un declive muy suave de la superficie, sean capaces de localizar estructuras de alturas 25 veces su profundidad induciendo además una morfología particular y una disposición de las islas que contrasta drásticamente con lo obtenido en zonas no modificadas por la indentación.

Resultados similares se obtuvieron tras el crecimiento de nanoislas de CGO sobre sustratos deformados por el modo de **nanoindentación**. Como se observa en la Fig. 4-46, la zona de las matrices de indentación (enmarcadas en azul claro) presenta nanoislas de alturas del orden de ~ 25 - 30 nm y dimensión lateral $\sim 120 \text{ nm}$ sobre indentaciones a 0,4 mN de carga y profundidad $d \sim 10 \pm 2 \text{ nm}$. La morfología que exhiben las islas en la zona indentada es de nuevo triangular y se aprecia cómo tienden a situarse en los vértices de los triángulos de indentación (tal y como se observa en las Fig. 4-46 (b) y (c)) dejando vacías de material las zonas entre huellas de indentación de una misma matriz. Mientras, el área de fuera de la zona indentada exhibe una mayoría de nanoislas muy alargadas (eje largo $> 1 \mu\text{m}$) pero bastante inferiores en altura (~ 10 - 15 nm) que tienden a unirse entre sí por los extremos. Tal y como sucedía en el caso de las líneas de

indentación, la cantidad de material es mayor en la zona con indentaciones que fuera de ella (espesores equivalentes de $t \sim 0,8 \pm 0,1$ nm frente a $t \sim 0,45 \pm 0,07$ nm).

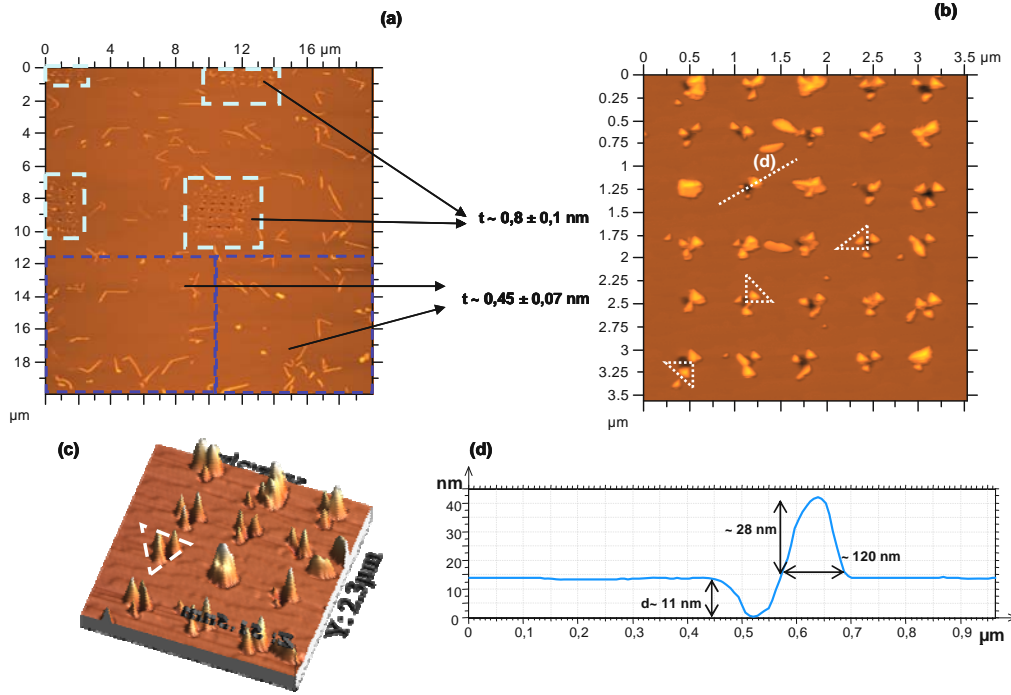


Fig. 4-46: (a) Imagen de AFM de un área de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ que abarca matrices de indentación (señaladas en recuadros azules claros) y áreas libres de deformación evidenciando la selección de morfologías de nanoislas provocada por la presencia de las nanoindentaciones. (b) La forma triangular de las nanoislas se aprecia mejor en la imagen de más aumentos (b) y en la tridimensional (c) se resalta la localización de estas nanoestructuras en los vértices de la huella de indentación. El perfil (d) muestra las dimensiones de la indentación y de una nanoisla triangular.

Las morfologías de nanoestructuras facetadas ponen en general de manifiesto los distintos planos cristalinos que las originan. Por ello, en muchos casos, la orientación de las estructuras está íntimamente ligada a la morfología exhibida. En el caso del CGO sobre LAO(001) obtuvimos nanoparedes (011) con forma alargada y dos orientaciones ortogonales posibles en un caso y nanopuntos isomorfos de orientación (001) en el otro. Para el CGO crecido sobre STO(001) hemos presentado la variedad de morfologías que emergen y cómo la indentación selecciona una sola de entre éstas.

Estudios de películas delgadas de CeO_2 crecidas sobre STO(001) demuestran que se pueden presentar las orientaciones (111) y la (011) del óxido de cerio además de la esperada (001) [127]. Esta última orientación crece con sus ejes en el plano rotados 45° respecto del cubo del STO (tal y como se explicó en el apartado 4.1.1) lo que implica un desacople entre redes $\epsilon \sim +2\%$ de tipo extensivo. Por otro lado, la (011) da lugar a un desacople anisotrópico en el plano con valores de $\epsilon \sim -28\%$ para (011)CGO[001]//(001)STO[010] y muy inferior, de $\epsilon \sim +2\%$, en la dirección ortogonal (011)CGO[1-10]//(001)STO[100]. Este carácter anisotrópico del desacople lo veíamos también en el caso del LAO y era precisamente el que resultaba en la formación de nanoparedes alargadas. Sin embargo, en este caso, además, la naturaleza del desacople es compresiva en una dirección y extensiva en la otra. Finalmente, análisis de rayos X revelan que la relación epitaxial entre los cristales que crecen (111)CGO//(001)STO no es trivial [127]. Todo esto refleja la complejidad de este sistema desde el punto de vista cristalográfico y probablemente está en el origen de las distintas morfologías de nanoislas observadas en nuestro caso.

Aunque pudiéramos asociar las nanoislas alargadas y anisotrópicas a la orientación (011) por analogía con el sistema CGO/LAO(001) y aquellas sobre las líneas de indentación a la (111) debido a su forma triangular, la complejidad en términos de desacoplo entre isla y sustrato hace que argumentos simples como la curvatura de la superficie deban de tratarse con cuidado. Se requiere de estudios adicionales de rayos X para dilucidar las orientaciones existentes en nuestro sistema y de TEM para conocer las caras de las nanoislas además de para establecer la deformación mecánica inducida por la nanoindentación en el sustrato de STO(001).

El análisis de las nanoislas crecidas sobre STO(001) se llevó a cabo también en atmósfera **oxidante** y se comprobó que los resultados difieren completamente de lo obtenido en Ar-H₂, como ya sucedía en el sistema CGO/LAO(001).

La Fig. 4-47 (a) muestra el aspecto de una zona de nanoislas de CGO crecidas sobre STO (solución precursora de 0,004 M crecida 1 hora a 1000°C en 0,0144 l/min de flujo de O₂) y otra zona de iguales dimensiones (b) con nanoindentaciones separadas 1 µm de distancia y realizadas a 0,3 mN de carga aplicada ($d \sim 9 \pm 2$ nm, $w \sim 65 \pm 15$ nm). Encontramos el mismo tipo de nanoislas en ambas imágenes: estructuras bastante isomorfas, algunas cuadradas y con dimensiones que varían en altura desde los 8 a los 20 nm y en dimensiones laterales desde los 20 a los 100 nm, aproximadamente. Cálculos del espesor equivalente fuera y dentro de la zona indentada proporcionan valores muy similares de $t \sim 0,4 \pm 0,1$ nm en ambas zonas. Es decir, en este caso no se manifiesta el efecto de la indentación sobre la morfología de las nanoislas ni tampoco sobre su localización. Experimentos en el modo de rayado a 0,3 mN de carga aplicada confirmaron estos mismos resultados. En el caso de CGO/LAO(001) crecido en atmósfera oxidante, donde el efecto de la indentación era también muy limitado, se vio que se trataba de un sistema de cinética muy lenta lo que podría en el caso del STO ayudar a explicar en parte de los resultados observados.

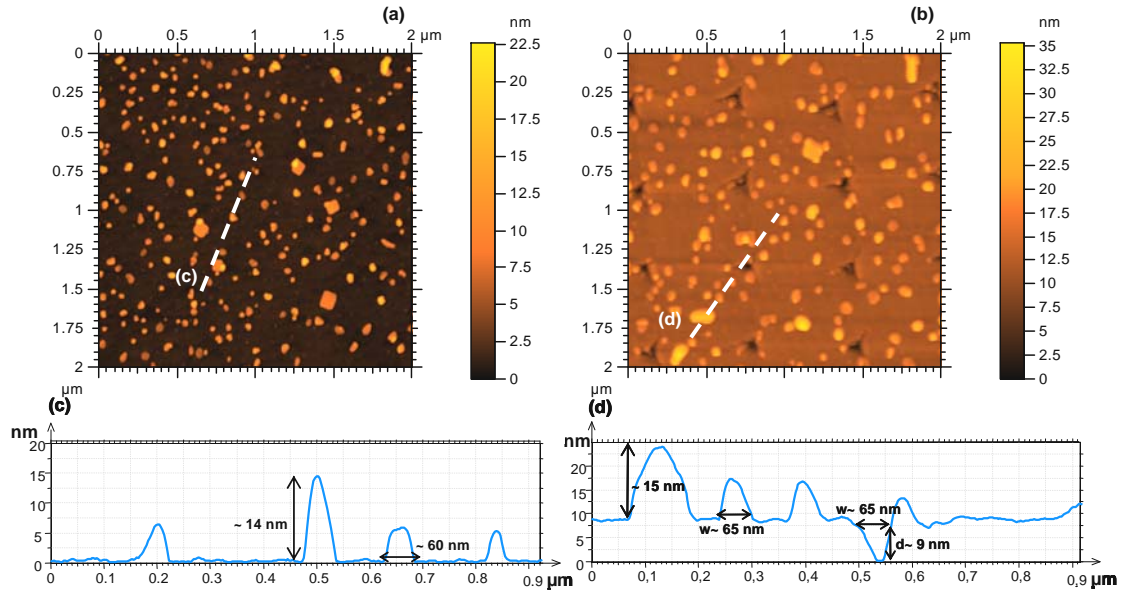


Fig. 4-47: Imágenes de AFM de 2 µm x 2 µm de una zona fuera de las indentaciones (a) y otra que muestra un detalle de una matriz de nanoindentaciones a 0,3 mN de carga aplicada (b). El crecimiento de CGO sobre STO(001) en atmósfera oxidante es independiente de las deformaciones que se inducen en el sustrato y da lugar a nanoislas de altura media ~ 10 nm y tamaño lateral entre los 20 y 100 nm.

Concluimos de lo expuesto en esta sección que el crecimiento de nanoislas de CGO sobre sustratos nanoindentados de STO(001) da lugar a un sistema que presenta una fenomenología muy rica en tipos de nanoestructuras y en el efecto que las deformaciones mecánicas infringidas tienen sobre su localización y morfología. Los primeros indicios apuntan a una atracción y confinamiento de nanoislas con formas triangulares definidas en las zonas de líneas y huellas de indentación cuando el crecimiento del CGO tiene lugar en atmósfera reductora de Ar-H₂. Al contrario, bajo atmósfera oxidante, las nanoislas son indiferentes a la alteración de tipo mecánico producida por la nanoindentación lo que, por analogía con el sistema CGO/LAO(001), puede sugerir una cinética mucho más lenta que en caso del Ar-H₂. Estudios detallados de las estructuras cristalográficas de las islas formadas así como de la deformación inducida y de la cinética del sistema son necesarios para la mejor comprensión de los fenómenos aquí observados. Con todo, de estos resultados preliminares se desprende el fuerte interés de este nuevo sistema para conseguir el autoensamblaje dirigido de las nanoislas de óxido de cerio.

CONCLUSIONES GENERALES

El gran potencial de los sistemas nanoestructurados para aplicaciones en diversos campos como el almacenamiento de información o de energía requiere de su evolución en el diseño del posicionamiento de las nanoestructuras que los constituyen. Esta necesidad de mayor control en la generación de sistemas autoensamblados nanométricos ha impulsado la combinación de las estrategias de autoensamblaje *bottom-up* con las denominadas *top-down*, basadas, principalmente, en técnicas muy precisas de litografía. Resultados recientes en el campo de semiconductores han demostrado la eficiencia de esta novedosa estrategia, conocida como autoensamblaje dirigido o asistido, para lograr una mayor homogeneidad en la distribución de tamaños de las nanoestructuras y, sobretodo, una disposición ordenada predecible de antemano. Los estudios realizados en el campo de heteroepitaxias formadas por materiales óxidos, aunque escasos, se presentan muy prometedores para aplicaciones en sistemas ferromagnéticos, ferroeléctricos o superconductores, entre otros. En este sentido, el trabajo aquí presentado del autoensamblaje dirigido de nanoislas de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-y}$ sobre los sustratos de tipo perovskita LaAlO_3 (LAO) y SrTiO_3 (STO) previamente nanoindentados ha pretendido ser una contribución al estudio de la ordenación asistida de sistemas nanométricos de óxidos.

Se ha demostrado que la nanoindentación, concebida inicialmente como técnica potente de caracterización mecánica de los materiales a escala nanométrica, es una herramienta útil para la nanoestructuración de sustratos masivos. Concretamente, se ha presentado la posibilidad de generar de forma controlada deformaciones inferiores a los 20 nm de profundidad y con anchuras en torno a los 100- 200 nm. Esta deformación se ha llevado a cabo empleando cargas aplicadas muy bajas, en el rango de los 0,05- 0,6 mN cercano al límite proporcionado por un equipo nanoindentador comercial. La influencia de los factores ambientales se ha puesto de manifiesto en los experimentos en este rango como también la necesidad de optimizar el proceso para la localización de las áreas indentadas y su caracterización por microscopía de fuerzas atómicas. Esta última permite el estudio de las superficies modificadas con gran resolución y ha determinado las condiciones necesarias de indentación para optimizar las deformaciones inducidas sobre el LAO y el STO.

Por su parte, la vía química de crecimiento (CSD) se confirma aquí, junto con el trabajo en paralelo realizado en el grupo, [82], como una estrategia de bajo coste efectiva para generar nanoestructuras con distribuciones estrechas de tamaños en áreas grandes. El empleo de soluciones de concentraciones altamente diluidas ($\sim 0,004$ - $0,008\text{M}$) y el ajuste de los parámetros de crecimiento (temperatura, tiempo y atmósfera) ha resultado en sistemas con alta densidad de nanoislas de CGO autoensambladas. La versatilidad del CGO crecido por CSD sobre LAO y STO se ha reflejado en la diversidad de morfologías de las islas obtenidas dependiendo de la atmósfera de crecimiento oxidante o reductora y del desacople ϵ existente entre las redes cristalinas de isla y sustrato. El crecimiento en Ar-H_2 del CGO sobre LAO, efectivamente, lleva a la formación de nanoislas altamente anisotrópicas, **nanoparedes**, con la orientación $(011)\text{CGO} // (001)\text{LAO}$, mientras que un proceso idéntico en atmósfera oxidante da lugar a nanoestructuras isomorfas, **nanopuntos**, con la orientación $(001)\text{CGO} // (001)\text{LAO}$. La evolución en el tiempo de ambos sistemas se ha comprobado ultrarrápida en el primer caso y extremadamente lenta en el segundo. La generación de nanoislas de CGO sobre STO ha resultado en distintas morfologías que sugieren la convivencia de distintas orientaciones cristalográficas. Son necesarios análisis de rayos X y de TEM para esclarecer la naturaleza cristalina de estas nanoislas.

Seguidamente se ha estudiado el efecto de utilizar sustratos modificados por nanoindentación en el crecimiento de nanoislas autoensambladas de CGO sobre los sustratos nanoindentados. En primer lugar, se ha demostrado la influencia de las deformaciones nanométricas en la distribución de nanoparedes de CGO. En la zona comprendida entre las líneas de indentación realizadas en el modo de rayado el efecto de la deformación mecánica se ha reflejado en la selección de una de las dos orientaciones ortogonales exhibidas por las nanoislas. En concreto, se ha promovido aquella orientación de las nanoparedes con su eje largo paralelo o bien formando el menor ángulo posible con la línea de indentación. De este modo, la orientación opuesta queda reducida en valores en algunos casos tan bajos como el 5% de la población frente al 50% observado en zonas no afectadas por la indentación. Este efecto ha sido observado en matrices de líneas en el rango de los 0,05- 0,5 mN de carga aplicada si bien disminuye apreciablemente al reducir la carga aplicada demostrando que, por un lado, la deformación inducida es anisotrópica y, por otro, que compite con la natural disposición de las nanoislas de presentar las dos orientaciones. Además, la influencia de las líneas de indentación queda restringida al área que engloba la zona modificada puesto que zonas adyacentes sin líneas, a pocas micras, presentan el aspecto estándar del sistema autoensamblado de nanoparedes.

En segundo lugar, se ha constatado la tendencia de las nanoparedes a colocarse en los bordes convexos y en los fondos cóncavos definidos por las líneas de indentación. Si bien las deformaciones inducidas se describen como cambios muy suaves en la topografía definidos por un ángulo α que oscila entre 1° - 6° , aproximadamente, estas variaciones respecto al sustrato atómicamente plano son suficientes para definir mínimos locales de energía donde la nanoisla prefiere situarse. La tendencia al anclaje de las nanoparedes se muestra más claramente cuanto más pronunciado es el ángulo α (en zanjas correspondientes a 0,1 mN con parámetros $d \sim 3 \pm 1$ nm y $w \sim 70 \pm 20$ nm, por ejemplo) y se insinúa también en las huellas obtenidas en el modo de indentación, si bien se requiere en este caso de análisis más exhaustivos. Sin embargo, para cargas superiores a 0,25 mN, el fenómeno de apilamiento a los lados de la línea de indentación se manifiesta con más fuerza evitando en esas zonas la localización de nanoislas. De hecho, ha sido en estos casos de mayor fuerza aplicada que se ha confirmado la formación de una zona de exclusión de material a los lados de la línea indentada. Esta tendencia se ha comprobado mediante experimentos adicionales en los que se ha variado la separación entre líneas y calculado la cantidad de material en los distintos casos: en aquellas realizadas a 0,5 mN se ha observado una variación de un orden de magnitud en la cantidad de material presente entre líneas de idéntica morfología pero separadas 0,5 μm en un caso y 1 μm en el otro. Efectivamente, cuanto más cerca se sitúan estas líneas mayor es la repulsión de material de sus inmediaciones poniendo de relieve la interacción entre campos de deformación bajo las indentaciones. La tendencia a la expulsión de nanoislas se ha subrayado en el vaciado de la zona indentada conforme se dejó evolucionar al sistema en el tiempo.

Experimentos similares llevados a cabo con los nanopuntos generados en atmósfera de oxígeno han constatado que la nanoindentación no afecta la disposición natural de las islas a ordenarse según el patrón de terrazas del sustrato de LAO. La lenta evolución de este sistema se ha comprobado en experimentos realizados en función del tiempo en los que la modificación mecánica no ha inducido efecto perceptible alguno.

Finalmente, se han dado los resultados preliminares concernientes al crecimiento de CGO sobre sustratos indentados de STO. Si bien resulta necesario profundizar en las características de las diversas nanoislas generadas, este sistema, bajo atmósfera reductora, presenta un gran potencial

para el autoensamblaje dirigido puesto que el efecto de las líneas e indentaciones se manifiesta de modo inequívoco en la atracción de nanoislas hacia las deformaciones. Además de situarse en los cantos y hondonadas que conforman las indentaciones, la presencia de estas modificaciones mecánicas condiciona la morfología de las nanoislas allí presentes, que adquieren una geometría triangular que sugiere una orientación cristalográfica determinada. Por su parte, la influencia de las líneas de indentación sobre su disposición resulta en el alineamiento perfecto de las nanoislas. Estos resultados abren la puerta al diseño a medida del sistema autoensamblado de nanoislas.

En definitiva, la nanoindentación ha demostrado ser eficaz en la localización de nanoestructuras de óxidos crecidas por vía química e invita a experimentar con nuevas fases de óxidos como el $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, material muy interesante para nuevos dispositivos de almacenamiento magnético. Además, el control del posicionamiento de las nanoestructuras permitirá valorar su efecto sobre capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas encima. Se podrá así analizar el anclaje de vórtices en las zonas concretas modificadas por nanoindentación y compararlo con el obtenido en zonas de la misma muestra donde el autoensamblaje no está dirigido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and L. Kong, *Journal of Applied Physics* **79**, 6101 (1996).
- [2] A. D. Wilson, IBM, *Journal of Research and Development* **37**, 299 (1993).
- [3] R. L. Kubena, F. P. Stratton, and J. W. Ward, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **7**, 1798 (1989).
- [4] D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [5] A. D. Kent, D. M. Shaw, and S. V. Molnar, *Science* **262**, 1249 (1993).
- [6] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern, *Nature* **437**, 671 (2005).
- [7] C. Teichert, *Physics Reports* **365**, 335 (2002).
- [8] A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **73**, 075323 (2006).
- [9] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (John Wiley & Sons, New York, 1999).
- [10] Y. Masumoto, and T. Takagahara, *Quantum Dots: Physics, Spectroscopy and Applications* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2002).
- [11] U. Lüders, F. Sánchez, and J. Fontcuberta, *Physical Review B* **70**, 045403 (2004).
- [12] E. Vasco *et al.*, *Applied Physics Letters* **82**, 2497 (2003).
- [13] M. Dawber *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, L667 (2003).
- [14] J. C. Nie, H. Yamasaki, and Y. Mawatari, *Physical Review B* **70**, 195421 (2004).
- [15] R. Bachelet, S. Cottrino, and A. Daurer, *Nanotechnology* **18** (2007).
- [16] M. Gibert, T. Puig, and X. Obradors, *Surface Science* **601**, 2680 (2007).
- [17] M. Gibert *et al.*, *Advanced Materials* **19**, 3937 (2007).
- [18] I. Szafraniak *et al.*, *Applied Physics Letters* **83**, 2211 (2003).
- [19] L. B. Freund, and S. Suresh, *Thin Film Materials Stress, Defect Formation and Surface Evolution* (Cambridge University Press, 2003).
- [20] E. Bauer, *Z. Kristallogr.* **110**, 372 (1958).
- [21] V. Volmer, and A. Weber, *Z. Phys. Chem* **119**, 277 (1926).
- [22] F. C. Frank, and J. H. Van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A* **198**, 205 (1949).
- [23] I. N. Stranski, and L. Krastanov, *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien* **146** (1938).
- [24] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure (2nd Edition)* (Academic Press, 2001).
- [25] D. J. Srolovitz, *Acta Metallurgica* **37**, 621 (1989).
- [26] J. Tersoff, and F. K. LeGoues, *Physical Review Letters* **72**, 3570 (1994).
- [27] J. A. Floro *et al.*, *Applied Physics Letters* **73**, 951 (1998).
- [28] V. A. Shchukin, and D. Bimberg, *Reviews of Modern Physics* **71**, 1125 (1999).
- [29] B. Voigtländer, *Surface Science Reports* **43**, 127 (2001).
- [30] M. Meixner *et al.*, *Physical Review Letters* **87**, 236101 (2001).
- [31] J. Tersoff, C. Teichert, and M. G. Lagally, *Physical Review Letters* **76**, 1675 (1996).
- [32] J. Tersoff, and R. M. Tromp, *Physical Review Letters* **70**, 2782 (1993).
- [33] O. L. Alerhand *et al.*, *Physical Review Letters* **61**, 1973 (1988).
- [34] A. Li, F. Liu, and M. G. Lagally, *Physical Review Letters* **85**, 1922 (2000).
- [35] I. V. Marchenko, and A. Y. Parshin, *Sov. Phys. JETP* **52** (1980).
- [36] V. A. Shchukin *et al.*, *Physical Review Letters* **75**, 2968 (1995).
- [37] V. A. Shchukin *et al.*, *Physical Review B* **51**, 10104 (1995).
- [38] L. Goldstein *et al.*, *Applied Physics Letters* **47**, 1099 (1985).
- [39] D. J. Eaglesham, and M. Cerullo, *Physical Review Letters* **64**, 1943 (1990).
- [40] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie* Leipzig, 1896), Vol. 2.

- [41] D. Kashchiev, *Surface Science* **86**, 14 (1979).
- [42] Y. Chen, and J. Washburn, *Physical Review Letters* **77**, 4046 (1996).
- [43] D. E. Jesson *et al.*, *Physical Review Letters* **80**, 5156 (1998).
- [44] A.-L. Barabási, *Applied Physics Letters* **70**, 2565 (1997).
- [45] N. N. Ledentsov, and M. Grundmann, *Solid State Electronics* **40**, 785 (1996).
- [46] I. Daruka, and A.-L. Barabási, *Physical Review Letters* **79**, 3708 (1997).
- [47] T. I. Kamins *et al.*, *Journal of Applied Physics* **81**, 211 (1997).
- [48] H. Brune, *Surface Science Reports* **31**, 125 (1998).
- [49] J. A. Venables, *Surface Science* **299-300**, 798 (1994).
- [50] B. Fischer *et al.*, *Physical Review Letters* **82**, 1732 (1999).
- [51] H. Brune *et al.*, *Physical Review B* **52**, R14380 (1995).
- [52] A. Ronda *et al.*, *Applied Surface Science* **162-163**, 576 (2000).
- [53] W. Xun *et al.*, *Applied Physics Letters* **71**, 3543 (1997).
- [54] J. M. Moison *et al.*, *Applied Physics Letters* **64**, 196 (1994).
- [55] D. Leonard *et al.*, *Applied Physics Letters* **63**, 3203 (1993).
- [56] S. Ruvimov *et al.*, *Physical Review B* **51**, 14766 (1995).
- [57] Q. Xie *et al.*, *Physical Review Letters* **75**, 2542 (1995).
- [58] C. Teichert *et al.*, *Physical Review B* **53**, 16334 (1996).
- [59] O. G. Schmidt *et al.*, *Applied Physics Letters* **77**, 4139 (2000).
- [60] O. G. Schmidt *et al.*, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **Volume 8**, 1025 (Sept.-Oct. 2002).
- [61] S. Y. Shiryayev *et al.*, *Physical Review B* **52**, 15881 (1995).
- [62] S. Y. Shiryayev *et al.*, *Physical Review Letters* **78**, 503 (1997).
- [63] A. Karmous *et al.*, *Surface Science* **601**, 2769 (2007).
- [64] A. Karmous *et al.*, *Applied Physics Letters* **85**, 6401 (2004).
- [65] Y. Du *et al.*, *Journal of Applied Physics* **100**, 094315 (2006).
- [66] Y. Du *et al.*, *Applied Physics Letters* **84**, 5213 (2004).
- [67] B. Yang, F. Liu, and M. G. Lagally, *Physical Review Letters* **92** (2004).
- [68] T. I. Kamins, and R. S. Williams, *Applied Physics Letters* **71**, 1201 (1997).
- [69] G. Jin *et al.*, *Applied Physics Letters* **75**, 2752 (1999).
- [70] W. W. Mullins, *Journal of Applied Physics* **28**, 333 (1957).
- [71] C. Herring, *Physics of Powder and Metallurgy* (McGraw-Hill, New York, 1951).
- [72] H. Lee *et al.*, *Applied Physics Letters* **78**, 105 (2001).
- [73] Z. Zhong *et al.*, *Applied Physics Letters* **82**, 445 (2003).
- [74] C. R. Taylor *et al.*, *Applied Physics Letters* **87**, 073108 (2005).
- [75] C. R. Taylor *et al.*, *Nanotechnology* **19** (2008).
- [76] F. Sánchez *et al.*, *Nanotechnology* **16** (2005).
- [77] R. W. Schwartz, T. Schneller, and R. Waser, *Comptes Rendus Chimie* **7**, 433 (2004).
- [78] M. Coll, *Chemical Solution Deposition of Oxide Buffer and Superconducting Layers for YBCO Coated Conductors*, Tesis, ICMAB-CSIC, UAB, 2007
- [79] C. Brinker, and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Boston, 1990).
- [80] M. Gibert, *Nanoestructures autoassemblades d'òxids i la seva influència en l'ancoratge de vòrtexs en superconductors*, Treball de Recerca, ICMAB-CSIC, UAB, 2006
- [81] K. T. Miller, F. F. Lange, and D. B. Marshall, *Journal of Material Research* **5**, 151 (1990).
- [82] M. Gibert, *Tesis, en preparació*, ICMAB-CSIC, UAB,
- [83] G. M. Pharr, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **253**, 151 (1998).
- [84] <http://www.mtsnano.com>.

-
- [85] D. Cáceres, *Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de MgO mediante la técnica de nanoindentación*, UAM, 2002
 - [86] J. L. Hay, and G. M. Pharr, in *ASM Handbook 082000*), pp. 232.
 - [87] P. L. Larsson *et al.*, International Journal of Solids and Structures **33**, 221 (1996).
 - [88] C. Tromas, G. J. C. and W. J, Phil. Mag. A **80**, 2325 (2000).
 - [89] X. Li, and B. Bhushan, Materials Characterization **48**, 11 (2002).
 - [90] X. Li, and B. Bhushan, Thin Solid Films **315**, 214 (1998).
 - [91] A. Rar, S. Sohn, and W. C. Oliver, Material Research Society Symposium Proceedings (2005).
 - [92] C. A. Schuh, J. K. Mason, and A. C. Lund, Material Research Society Symposium Proceedings **841** (2005).
 - [93] V. Domnich, Y. Gogotsi, and M. Trenary, Material Research Society Symposium Proceedings **649** (2001).
 - [94] J.-i. Jang *et al.*, Acta Materialia **53**, 1759 (2005).
 - [95] V. Domnich, and Y. Gogotsi, Exp. Methods Phys. Sci. **38**, 355 (2001).
 - [96] G. Binnig *et al.*, Physical Review Letters **49**, 57 (1982).
 - [97] B. L. Ramakrishna, and E. W. Ong, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd.. (2001).
 - [98] W. G. Morris, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science, 365 (2001).
 - [99] R. García, and R. Pérez, Surface Science Reports **47**, 197 (2002).
 - [100] H. Fuchs, H. Hölscher, and A. Schirmeisen, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Ltd., 12 (2005).
 - [101] <http://mechmat.caltech.edu/>.
 - [102] J. P. Cleveland *et al.*, Applied Physics Letters **72**, 2613 (1998).
 - [103] T. R. Albrecht *et al.*, Journal of Applied Physics **69**, 668 (1991).
 - [104] www.veecoprobes.com.
 - [105] www.nanosensors.com.
 - [106] J. M. Phillips, Journal of Applied Physics **79**, 1829 (1996).
 - [107] K. Iwahori *et al.*, Journal of Applied Physics **88**, 7099 (2000).
 - [108] S. Bueble *et al.*, Surface Science **400**, 345 (1998).
 - [109] S. Geller, and V. B. Bala, Acta Crystallographica **9**, 1019 (1956).
 - [110] C.-H. Kim *et al.*, Materials Research Bulletin **36**, 1561 (2001).
 - [111] M. Kawasaki *et al.*, Science **266**, 1540 (1994).
 - [112] G. Koster *et al.*, Applied Physics Letters **73**, 2920 (1998).
 - [113] J. M. Huijbregtse, J. H. Rector, and B. Dam, Physica C **351**, 183 (2001).
 - [114] H. Kawanowa *et al.*, Surface Science **506**, 87 (2002).
 - [115] Z. L. Wang, and A. J. Shapiro, Surface Science **328**, 159 (1995).
 - [116] A. Ohtomo, and H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
 - [117] J. Yao *et al.*, Journal of Chemical Physics **108**, 1645 (1998).
 - [118] D. A. Schmidt *et al.*, Journal of Applied Physics **99** (2006).
 - [119] T.-H. Fang, W.-J. Chang, and C.-M. Lin, Microelectronic Engineering **77**, 389 (2005).
 - [120] O. Bernard *et al.*, Journal of the European Ceramic Society **24**, 763 (2004).
 - [121] A. Trovarelli, Catalysis Reviews-Science and Engineering **38**, 439 (1996).
 - [122] M. Ozawa, Journal of Alloys and Compounds **275-277**, 886 (1998).
 - [123] C.-J. Kim *et al.*, Physica C: Superconductivity **386**, 327 (2003).
 - [124] M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, Solid State Ionics **129**, 63 (2000).
 - [125] M. Mogensen *et al.*, Solid State Ionics **174**, 279 (2004).
 - [126] P. L. Chen, and I. W. Chen, Journal of the American Ceramic Society **79**, 1793 (1996).
 - [127] Y. J. Kim *et al.*, Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films **17**, 926 (1999).

- [128] J. García-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, and J. Santamaría, *Science* **321** (2008).
- [129] J. C. Conesa, *Surface Science* **339**, 337 (1995).
- [130] T. X. T. Sayle, S. C. Parker, and C. R. A. Catlow, *Surface Science* **316**, 329 (1994).
- [131] C. Taylor *et al.*, *Nanotechnology* **19** (2008).
- [132] <http://nano.materials.drexel.edu>.
- [133] W. C. Oliver, and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004).
- [134] W. C. Oliver, and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [135] M. F. Doerner, and W. D. Nix, *J. Mater. Res.* **1**, 601 (1986).
- [136] G. M. Pharr, and A. Bolshakov, *J. Mater. Res.* **17**, 2660 (2002).
- [137] V. P. A. S. I. Bulychiev, and A. P. Ternovskii *Fiz. Khim. Obrab. Mater.* **No. 2**, 58 (1976).
- [138] J. C. Hay, A. Bolshakov, and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **14**, 2296 (1999).
- [139] J. B. Pethica, R. Hutchings, and W. C. Oliver, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* **48**, 593 (1983).
- [140] T. Y. Tsui, W. C. Oliver, and G. M. Pharr, in *MRS Symposium Proceedings* 1997, pp. 147.

Apéndice A

Abreviaturas y Acrónimos

ABREVIATURA/ ACRÓNIMO empleado	Inglés	Castellano
SPM	Scanning Probe Microscopy	Microscopio de Sonda Atómica
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopía de Fuerzas Atómicas
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Microscopía de Corriente Túnel
EFM	Electrical Field Microscopy	Microscopio de Campo Eléctrico
MFM	Magnetic Field Microscopy	Microscopio de Fuerzas Magnéticas
LFM	Lateral Force Microscopy	Microscopio de Fuerzas Laterales o de Fricción
NSOM	Near Field Scanning Optical Microscopy	Microscopio óptico de barrido de campo cercano
PVD	Physical Vapour Deposition	Depósito físico desde fase vapor
CVD	Chemical Vapour Deposition	Depósito químico desde fase vapor
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia de Haz Molecular

PLD	Pulsed Laser Deposition	Ablación Láser
CSD	Chemical Solution Deposition	Depósito de Solución Química
MOD	Metal-Organic Decomposition	Descomposición Metalorgánica
FIB	Focused Ion Beam	Haz de Iones Focalizado
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopio Electrónico de Barrido
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopio Electrónico de Transmisión
ML	Monolayer	Monocapa
3D	3- Dimensional	Tridimensional

Apéndice B

Deducción de las propiedades mecánicas de un sistema a partir de medidas de nanoindentación

Como ya se introdujo al comienzo del Capítulo 2, la nanoindentación ha sido desarrollada de forma que las propiedades mecánicas de un sistema, principalmente el **módulo elástico** o módulo de Young (E) y la **dureza** (H) pueden hallarse sin necesidad de visualizar propiamente la marca indentada. Esto es posible gracias a la medición constante de los valores de carga y desplazamiento por parte de la instrumentación de alta resolución propia del equipo indentador.

Método de Oliver y Pharr

La curva típica que se obtiene de un experimento de nanoindentación es la de **Carga (P)-Desplazamiento (h)** y en ella se distingue el segmento de carga y el de descarga. La simple forma de estos dos segmentos ya nos indica la naturaleza elástica o plástica del material (Fig.B-1).

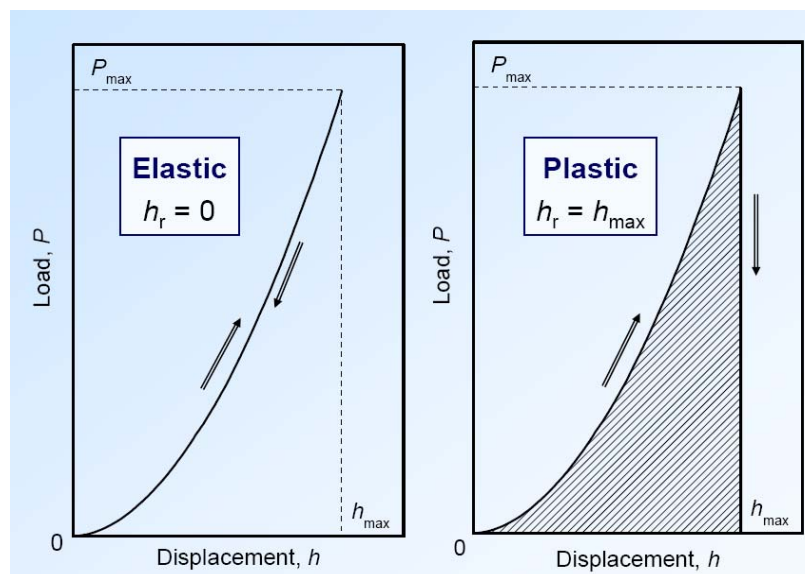


Fig.B- 1: Comportamiento de un material idealmente elástico en que toda la deformación se recupera y de un material idealmente plástico en que toda la deformación permanece [132].

La gran mayoría de materiales, sin embargo, muestran en su comportamiento bajo cierta fuerza aplicada un componente elástico además de deformación permanente (Fig.B- 2). Basándose en las contribuciones de diversos autores como Hertz o Sneddon al problema del contacto elástico entre dos superficies, a finales de los 80, Oliver y Pharr desarrollaron un método para determinar la dureza y el módulo elástico de materiales a partir de experimentos de nanoindentación. Asumiendo que se han tomado todas las precauciones experimentales para considerar buenos los datos recopilados por el equipo, veremos cómo la curva de la Fig.B- 2 es suficiente para deducir las principales características mecánicas del material de estudio.

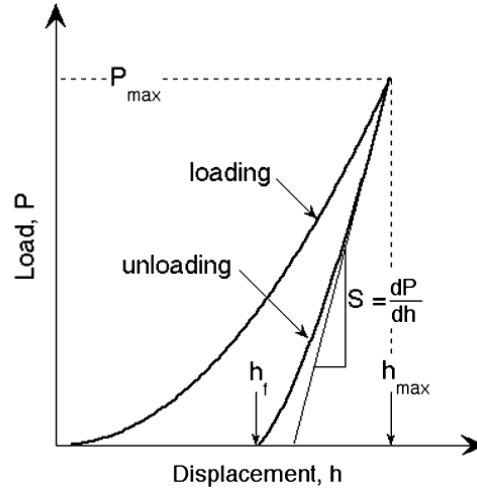


Fig.B- 2: Curva Carga- Desplazamiento con los segmentos de Carga (Loading) y Descarga (Unloading) [133].

Durante el segmento de descarga el material recupera un porcentaje de la deformación inducida (la parte elástica) de modo que esta descarga estará relacionada con las propiedades elásticas de la muestra en cuestión. La forma de la curva de descarga puede entonces emplearse para la deducción del módulo de Young (E) [134]. Los parámetros importantes para el cálculo de E aparecen en la Fig.B- 2. P_{\max} es la carga máxima que se alcanza en el experimento y h_{\max} la profundidad a esa fuerza máxima. h_f es el desplazamiento final o residual, una vez se ha recuperado la deformación elástica y $S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h_{\max}}$ es la pendiente de la porción inicial de la curva de descarga, la llamada Rigidez de Contacto (*Contact Stiffness*). Si bien los primeros estudios por Doerner y Nix [135] asumían que en los estadios iniciales de descarga la fuerza era lineal con el desplazamiento h recuperado, posteriormente se ha comprobado que esta curva es mejor descrita por la relación potencial de la Ec.B. 1[134]. Esto también ha sido justificado empleando simulaciones de elementos finitos de la indentación [136] :

$$P = \alpha(h - h_f)^m \text{ con } \alpha \text{ y } m \text{ coeficientes empíricos del ajuste} \quad \text{Ec.B. 1}$$

Esta rigidez, que obtenemos experimentalmente de la curva, se relaciona con el módulo elástico E mediante la expresión [83, 133, 137, 138]

$$S = \frac{2\beta \cdot E_r \cdot \sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \quad \text{Ec.B. 2}$$

donde A es el área de contacto que definiremos mejor más adelante, β una constante geométrica que para la punta Berkovich se toma 1,034 [134] y E_r el módulo de Young reducido que tiene en cuenta el hecho de que la deformación elástica sucede tanto en la muestra como en la punta del indentador. Esto se expresa mediante la relación

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E}, \quad \text{Ec.B. 3}$$

con ν el módulo de Poisson. El subíndice i hace referencia a los valores del indentador. E_i y ν_i son datos conocidos que para el diamante toman los valores de 1141 GPa y 0,07, respectivamente. Se escoge precisamente un material tan duro como el diamante para fabricar las puntas puesto que así se minimiza su influencia en los resultados de deformación del material de estudio.

Por otro lado, la dureza H del material se define como

$$H = \frac{P_m}{A_c} \quad \text{Ec.B. 4}$$

De este modo, la magnitud que necesitamos conocer es el área de contacto o área proyectada A_c . En la Fig.B- 3 se muestran las profundidades ya mencionadas antes (h , h_i) además de la profundidad de contacto, h_c . En el momento de máxima carga aplicada el material bajo la punta se adapta a la forma de esta hasta cierto valor de profundidad [139] que es precisamente la definición de h_c ($h_c = h - h_s$). El área proyectada se define entonces como el área transversal del indentador a esa altura h_c desde el vértice de la punta. O, de otro modo, es el valor de la Función de Área o de Punta, $A=f(h)$ (que puede deducirse para la geometría específica de cada punta y depende sólo de la profundidad h), evaluada en h_c .

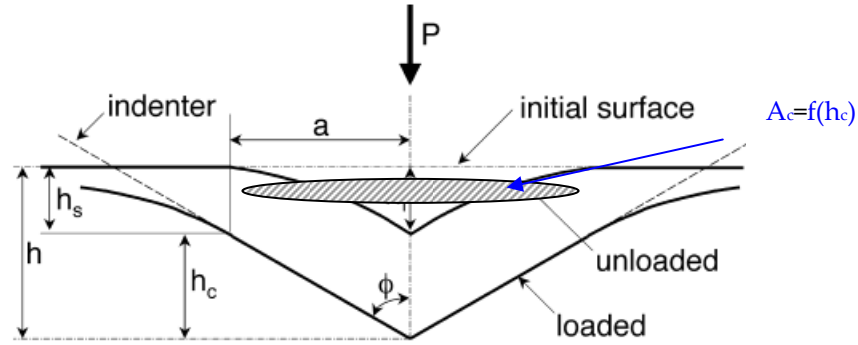


Fig.B- 3: Vista transversal del proceso de carga y descarga de una indentación con los parámetros empleados en el análisis [134].

Suponiendo una geometría Berkovich perfecta, se deduce de simples argumentos geométricos que

$$A_c = f(h_c) = 24,5 \cdot h_c^2 \quad \text{Ec.B. 5}$$

con lo que nos queda hallar el valor de h_c . Tal y como vemos en la Fig.B- 3

$$h_c = h - h_s \quad \text{Ec.B. 6}$$

donde h_s , la deflexión de la superficie debido al contacto con la punta, se estima a partir de P y S además de con un factor geométrico ε que para la Berkovich toma el valor de 0,75 [134].

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Ec.B. 7}$$

Así pues, de la pendiente de la curva de Carga- Desplazamiento somos capaces de deducir S y con ello h_c de la Ec.B. 7. Se halla después el valor de A_c (Ec.B. 5) y, finalmente, los valores de E (Ec.B. 2 y Ec.B. 3) y de H (Ec.B. 4) del material en ese punto localizado.

Si bien el procedimiento descrito arriba es el estándar y en él se basan las máquinas actuales para calcular E y H , éste ha sido perfeccionado con los años, introduciéndose mejoras tanto desde el punto de vista tecnológico como teórico. Algunas de ellas se comentan a continuación.

MODO DINÁMICO DE INDENTACIÓN (CSM: *Continuous Stiffness Measurement*)

Una manera más refinada de obtener la Rigidez de Contacto S y que permite registrarla como función continua de la profundidad es superponiendo una señal harmónica muy pequeña a la fuerza durante el segmento de carga (ver Fig.B- 4 (a)). La correspondiente oscilación en los desplazamientos se recoge con un amplificador *lock-in*. Basándose entonces en el análisis de un modelo en el que se toma el sistema como formado por muelles de diversa rigidez y que corresponden a la punta, a la muestra y a los muelles que soportan la columna, es posible deducir la rigidez de contacto S . De aquí puede de nuevo implementarse el método de Oliver y Pharr descrito para la deducción de E y de H [89].

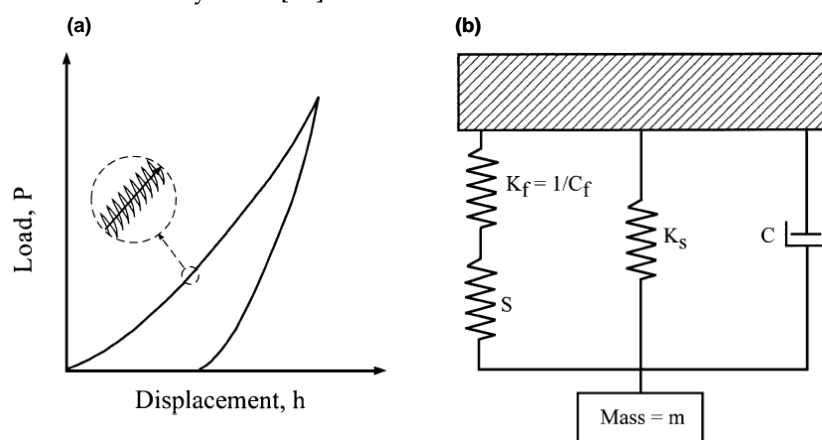


Fig.B- 4: La señal sinusoidal superpuesta en la curva de carga-desplazamiento (a) y esquema del modelo de osciladores para hallar la rigidez S (b). K_f es la rigidez del sistema de carga, K_s la rigidez del sistema de muelles que soporta la columna del indentador, D el coeficiente de amortiguamiento debido al aire, m la masa del indentador y S la rigidez que se quiere determinar [89].

La principal ventaja de este procedimiento es que se registran los valores de S para cada uno de una gran serie de puntos hasta llegar a la carga máxima con lo que se obtiene mucha más información de una sola indentación (i.e. información de todo el rango de profundidades).

LA FUNCIÓN DE ÁREA

Las puntas reales empleadas en las indentaciones no son perfectamente puntiagudas sino que muestran una tendencia a redondearse que aumenta con el uso y desgaste de la misma. Esto implicará desviaciones del valor real de A respecto al valor estimado de la geometría ideal $A=f(h)$. Esto será especialmente importante en el caso de indentaciones poco profundas ya que en este caso la geometría de una punta piramidal, por ejemplo, se asemejará más bien a una punta esférica. Sucede en estos casos que si no se corrige la función de área, los valores de A_c se subestiman y por lo tanto se deduce una dureza del material mayor que la real.

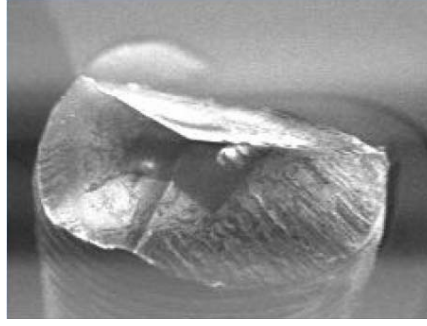


Fig.B- 5: Vista de una punta Berkovich con un radio medio de entre 100-200 nm [132] .

Un modo de calibrar la función de área consiste en realizar indentaciones en el rango de profundidades de interés sobre un material de calibración con propiedades elásticas conocidas. Se calcula A de la Ec.B. 4 y se representa frente a la h_c deducida de las curvas de Carga-Desplazamiento obteniéndose una representación gráfica de la función de área que suele ajustarse con una función del tipo

$$A = 24,5h_c^2 + C_2h_c + C_3h_c^{1/2} + C_4h_c^{1/4} + C_5h_c^{1/8} + \dots, \quad \text{Ec.B. 8}$$

donde los términos añadidos al primero contemplan las desviaciones respecto de una punta ideal (ver Fig.B- 5).

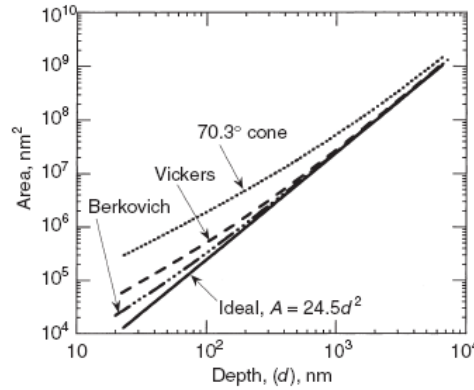


Fig.B- 5: Vista de una punta Berkovich con un radio medio de entre 100-200 nm [132] . Funciones de área para las puntas piramidales Berkovich y Vickers y para una punta cónica mostrando variaciones respecto del comportamiento de una punta ideal. A menor profundidad, mayor es la desviación [140].

RIGIDEZ DE LA MÁQUINA (K_m)

La rigidez de la máquina se define como

$$K_m \equiv \frac{1}{C_m} = \frac{P}{h_m}, \quad \text{Ec.B. 9}$$

y contempla el hecho de que la deformación sucede también en la punta indentadora además de en la muestra. Así, el desplazamiento medido será

$$h = h_r - C_m P, \quad \text{Ec.B. 10}$$

con h_r el desplazamiento real de la muestra. Se emplea un método iterativo para la determinación de K_m [86] con el que se corrige posteriormente el valor de desplazamiento.